

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STEARİK ASİTİN DEMİR TOZUNUN MEKANİK ALAŞIMLANMASI
SÜRECİNE ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra KASAPGİL

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**STEARİK ASİTİN DEMİR TOZUNUN MEKANİK ALAŞIMLANMASI
SÜRECİNE ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Esra KASAPGİL
(521121010)**

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Burak ÖZKAL

AĞUSTOS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521121010 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Esra KASAPGİL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**STEARİK ASİTİN DEMİR TOZUNUN MEKANİK ALAŞIMLANMASI SÜRECİNE ETKİLERİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Burak ÖZKAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Selim YILDIRIM
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **05 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **20 Ağustos 2014**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca tüm çalışmalarında değerli fikir ve deneyimleri ile her türlü desteği veren sayın hocam Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince fikirleriyle yol gösteren, her türlü desteği veren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. İlke ANAÇ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana destek veren ve laboratuvarlarındaki olanaklardan faydalanmamı sağlayan sayın hocalarım Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na, Prof. Dr. İsmail DUMAN'a ve Prof. Dr. Süheyla AYDIN'a teşekkür ederim.

Yaptığım çalışmalar boyunca bana destek olan başta Dr. Duygu Ağaoğulları ve Ar. Gör. Emre Tekoğlu olmak üzere tüm İTÜ Partikül Malzemeler Laboratuvarı üyelerine ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü üyesi Sayın İnci Kol'a ve tüm İTÜ Demir Çelik Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Yaptığım karakterizasyon çalışmalarında bünyesinde bulunan cihazları kullanmamı sağlayan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümüne ve saygıdeğer hocalarıma teşekkür ederim.

İstanbul Kalkınma Ajansı'na İSTKA/2012/BİL/28 No'lu proje kapsamında sağladıkları imkan ve destek için teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca verdikleri maddi ve manevi desteklerle beni bu günlere getiren sevgili annem Sema KASAPGİL ve babam İhsan KASAPGİL'e, ayrıca verdiği desteklerle hep yanımda olan ağabeyim M. Oytun KASAPGİL'e sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos 2014

Esra KASAPGİL
Metalurji ve Malzeme Mühendisi
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 Toz Metalurjisi.....	3
2.1.1 Toz üretimi.....	5
2.1.2 Karıştırma ve harmanlama.....	6
2.1.3 Şekillendirme.....	7
2.1.4 Sinterleme.....	8
2.1.5 Son işlemler.....	9
2.2 Mekanik Alaşımlama.....	10
2.2.1 Mekanik alaşımlamanın tarihi.....	10
2.2.2 Mekanik alaşımlama mekanizması.....	10
2.2.3 Avantajları ve uygulama alanları.....	13
2.2.4 Değirmen çeşitleri.....	14
2.2.5 Proses değişkenleri.....	17
2.2.5.1 Öğütücü tipi.....	17
2.2.5.2 Öğütme kabı ve bilye cinsi.....	18
2.2.5.3 Öğütme hızı.....	18
2.2.5.4 Öğütme süresi.....	19
2.2.5.5 Bilye-toz oranı.....	19
2.2.5.6 Öğütme kabı doluluk miktarı.....	20
2.2.5.7 Öğütme atmosferi.....	20
2.2.5.8 Öğütme sıcaklığı.....	20
2.2.6 Katkı malzemeleri.....	21
2.2.7 Demir tozunun öğütülmesi.....	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN EKİPMAN VE PROSEDÜRLER.....	23
3.1 Mekanik Alaşımlama Deneyleri.....	22
3.2 Karakterizasyon Çalışmaları.....	24
3.2.1 Elek analizi.....	24
3.2.2 Stereo mikroskop.....	24
3.2.3 Partikül boyut ölçümü.....	25
3.2.4 Yoğunluk ölçümleri.....	25
3.2.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	26
3.2.6 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	26

3.2.7 X-ışını faz analizleri (XRD)	27
3.2.8 Karbon analizi.	27
3.3 Presleme Çalışmaları	28
3.4 Termal Analizler	28
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
4.1 Malzeme Seçimi.....	31
4.2 Farklı Mekanik Alaşımlama Süreleri.	33
4.3 Farklı Proses Kontrol Ajanı Miktarları.	34
4.4 Farklı Başlangıç Tozu Boyutları.	34
4.5 PKA'lı ve PKA'sız Numuneler.	35
4.6 Farklı Öğütme Atmosferi.	35
4.7 Farklı Bilye-Toz Oranları.....	36
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
5.1 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları.....	37
5.2 Partikül Boyut Ölçümü Sonuçları.	41
5.3 FT-IR Spektroskopisi Sonuçları.....	44
5.4 Mikroyapısal İncelemeler.....	50
5.5 Karbon Analizi.	55
5.6 Termal Analiz Sonuçları.	55
5.7 XRD Analizi Sonuçları.	57
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	69

KISALTMALAR

T/M	: Toz Metalurjisi
MA	: Mekanik Alaşımlama
µm	: Mikrometre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
PKA	: Proses Kontrol Ajanı
SA	: Stearik Asit

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : T/M'nin ilk uygulama alanları	3
Çizelge 4.1 : Atomize Fe tozlarına uygulanan elek analizinin sonuçları	31
Çizelge 4.2 : Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış numuneler.....	33
Çizelge 4.3 : Farklı miktarlarda PKA içeren numuneler.	34
Çizelge 4.4 : Başlangıç boyutu farklı olan tozların öğütülmesiyle elde edilen numuneler.....	35
Çizelge 4.5 : Stearik asit eklenen ve eklenmeyen numuneler	35
Çizelge 4.6 : Farklı öğütme atmosferlerinde hazırlanan numuneler.....	36
Çizelge 4.7 : Farklı bilye-toz oranları ile hazırlanan numuneler	36
Çizelge 5.1 : Farklı stearik asit miktarları ile hava ortamında öğütülmüş birinci sete ait yoğunluk değerleri	38
Çizelge 5.2 : Farklı stearik asit miktarları ile hava ortamında öğütülen ikinci setin yoğunluk değerleri	39
Çizelge 5.3 : Bilye-toz oranı 10:1 olan, -150 µm başlangıç toz boyutuna sahip, hava ortamında stearik asitli ve stearik asitsiz olarak öğütülmüş numunelerin yoğunlukları.	40
Çizelge 5.4 : Ağırlıkça %3 stearik asit içeren, -150+106 µm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, farklı atmosferlerde öğütülen numunelerin yoğunlukları	41
Çizelge 5.5 : -150+106 µm başlangıç toz boyutuna sahip, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, farklı bilye-toz oranları ile argon ortamında 60 dakika öğütülen numunelerin yoğunlukları	41
Çizelge 5.6 : Farklı miktarlarda stearik asit ile hava ortamında öğütülen ikinci setin ortalama partikül boyutları	43
Çizelge 5.7 : Farklı bilye-toz oranları ile argon ortamında öğütülmüş numunelerin ortalama partikül boyutu değerleri.....	44
Çizelge 5.8 : Öğütülmüş numunelerin karbon içerikleri.	55
Çizelge 5.9 : 3 °C/dakika ısıtma hızı ile 500 °C'ye ısıtılmış ve 500 °C'de 2 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuş birinci setin ağırlık değişimleri.	56
Çizelge 5.10 : 3 °C/dakika ısıtma hızı ile 250 °C'ye ısıtılmış ve 250 °C'de 3 saat bekletilip oda sıcaklığına soğutulmuş ikinci setin ağırlık değişimleri.....	57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : T/M üretim akım şeması.	5
Şekil 2.2 : Farklı büyüklükteki tozları karıştırılması sonrası görülen kümelenme.....	6
Şekil 2.3 : Tozların tek yönlü preslenmesi ve işlem basamakları.....	7
Şekil 2.4 : Sinterleme prosesi aşamaları ve gözeneklerde oluşan değişimler.....	8
Şekil 2.5 : MA süresince bilye-toz-bilye çarpışmasının gösterimi.....	11
Şekil 2.6 : Tipik MA başlangıç bileşenleri ve deformasyon davranışları.....	11
Şekil 2.7 : MA başlangıç kademesi	12
Şekil 2.8 : MA orta kademesi	12
Şekil 2.9 : MA işleminin son kademesi	12
Şekil 2.10 : Mekanik alaşımlamanın uygulama alanları.....	14
Şekil 2.11 : Tipik bir Spex™ değirmeni.....	15
Şekil 2.12 : Tungsten karbür öğütme kabı ve bilyeleri.....	15
Şekil 2.13 : Gezegen tipi öğütücülere bir örnek	16
Şekil 2.14 : Gezegen tipi öğütücülerde oluşan bilye hareketi	16
Şekil 2.15 : Attritör öğütücünün şematik gösterimi.....	16
Şekil 3.1 : Spex™ 8000D öğütücü	23
Şekil 3.2 : Plaslabs™ marka atmosfer kontrollü kapalı ortam kutusu	24
Şekil 3.3 : RETSCH™ AS 200 model titreşimli elek sistemi	24
Şekil 3.4 : Zeiss™ marka stereo mikroskop	25
Şekil 3.5 : Malvern Instruments™ marka lazer partikül boyut ölçüm cihazı.....	25
Şekil 3.6 : Micromeritics AccuPyc™ II 1340 model gaz piknometresi	25
Şekil 3.7 : Philips marka XL30-SFEG model taramalı elektron mikroskobu	26
Şekil 3.8 : Brucker™ Alpha-P marka FT-IR spektroskopisi cihazı	26
Şekil 3.9 : Rigaku™ Dmax 2200 model XRD cihazı.....	27
Şekil 3.10 : ELTRA™ marka karbon-kükürt analiz cihazı	27
Şekil 3.11 : 10 tonluk hidrolik el presi	28
Şekil 3.12 : TA Instruments™ marka termal analiz cihazı.....	28
Şekil 3.13 : Protherm™ marka tüp fırın	29
Şekil 4.1 : Atomize Fe tozuna ait SEM görüntüleri	32
Şekil 4.2 : Stearik asite ait stereo mikroskop görüntüleri.....	32
Şekil 4.3 : Stearik asitin kimyasal yapısı	33
Şekil 5.1 : -150+106 µm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, hava ortamında farklı sürelerde öğütülmüş numunelere (birinci set) ait yoğunluk değerleri	37
Şekil 5.2 : -150 µm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, hava ortamında farklı sürelerde öğütülmüş numunelere (ikinci set) ait yoğunluk değerleri	38

Şekil 5.3 : Ağırlıkça %3 stearik asit içeren, bilye-toz oranı 10:1 olan, farklı başlangıç toz boyutu ile hava ortamında 30 dakika öğütülmüş numunelerin yoğunlukları	39
Şekil 5.4 : -150+106 µm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, hava ortamında farklı sürelerde öğütülmüş numunelere ait ortalama partikül boyutu değerleri	42
Şekil 5.5 : -150+106 µm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, farklı miktarlarda stearik asit ile hava ortamında 15 dakika öğütülmüş numunelere (birinci set) ait ortalama partikül boyutu değerleri.....	42
Şekil 5.6 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile 30 dakika hava ortamında öğütülmüş, başlangıç toz boyutu farklı numunelerin ortalama partikül boyutları	43
Şekil 5.7 : Stearik asitin FT-IR spektrumu	44
Şekil 5.8 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile farklı sürelerde hava ortamında öğütülmüş numunelerin FT-IR spektrumları.....	45
Şekil 5.9 : Farklı miktarlarda stearik asit ile hava ortamında 15 dakika öğütülen birinci setin FT-IR spektrumları.....	46
Şekil 5.10 : Farklı miktarlarda stearik asit ile hava ortamında 120 dakika öğütülen ikinci setin FT-IR spektrumları	46
Şekil 5.11 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye toz oranı ile hava ortamında 30 dakika öğütülmüş, başlangıç toz boyutu farklı numunelerin FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 5.12 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile farklı atmosferlerde 45 dakika öğütülen birinci setin FT-IR spektrumları	48
Şekil 5.13 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile farklı atmosferlerde 60 dakika öğütülen ikinci setin FT-IR spektrumları.	48
Şekil 5.14 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranıyla, farklı sürelerde argon ortamında öğütülmüş numunelerin FT-IR spektrumları	49
Şekil 5.15 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve farklı bilye-toz oranlarıyla argon ortamında 60 dakika öğütülen numunelerin FT-IR spektrumları.....	50
Şekil 5.16 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, ağırlıkça % 3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile (a) 15 dk., (b) 30dk. ve (c) 60 dk. hava ortamında öğütülmüş numunelerin SEM görüntüleri.....	50
Şekil 5.17 : Başlangıç toz boyutu -150 µm olan, ağırlıkça %2 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile (a) 60 dk., (b) 120dk., (c) 240 dk. ve (d) 480 dk. hava ortamında öğütülmüş numunelerin SEM görüntüleri.	51
Şekil 5.18 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile (a) 45 dk., (b) 60dk., (c) 70 dk. ve (d) 80 dk. argon ortamında öğütülmüş numunelerin SEM görüntüleri.....	51
Şekil 5.19 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile (a) 60 dk. argon ortamında, (b) 60dk. hava ortamında öğütülmüş numunelerin SEM görüntüleri.....	52
Şekil 5.20 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, 10:1 bilye-toz oranı ile (a) ağ. %1, (b) ağ. %3 ve (c) ağ. %5 stearik asit eklenerek hava ortamında 15 dakika öğütülen numunelerin SEM görüntüleri.....	52
Şekil 5.21 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, 10:1 bilye-toz oranı ile (a) ağ. %3, (b) ağ. %3+%3 stearik asit eklenerek hava ortamında 120 dk. öğütülen numunelerin SEM görüntüleri	53

Şekil 5.22 :	(a) -150+106 µm, (b) -106+63 µm, (c) -63+45 µm, (d) -45 µm başlangıç toz boyutuna sahip, ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile hava ortamında 30 dakika öğütülen numunelerin SEM görüntüleri	53
Şekil 5.23 :	Başlangıç toz boyutları -150 µm olan, (a) Stearik asitli 60 dk., (b) stearik asitsiz 60 dk., (c) stearik asitli 120 dk. ve (d) stearik asitsiz 120 dk. hava ortamında öğütülen numunelerin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 5.24 :	Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, ağırlıkça %3 stearik asit ve (a) 5:1, (b) 10:1 ve (c) 15:1 bilye-toz oranları ile argon ortamında 60 dakika öğütülen numunelerin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 5.25 :	Ağırlıkça %3 stearik asit içeren ve 60 dakika havada öğütülen numuneye ait DSC-TGA grafiği	56
Şekil 5.26 :	-150+106 µm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, hava ortamında farklı sürelerde öğütülmüş numunelere (S101, S102 ve S103) ait XRD grafikleri	58
Şekil 5.27 :	-150+106 µm başlangıç toz boyutuna sahip, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, farklı bilye-toz oranları ile argon ortamında 60 dakika öğütülmüş numunelere (S123, S119 ve S124) ait XRD grafikleri	58
Şekil 5.28 :	-150+106 µm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, farklı stearik asit miktarları ile hava ortamında 15 dakika öğütülmüş numunelere (S101 ve S107) ait XRD grafikleri.....	59

STEARİK ASİTİN DEMİR TOZUNUN MEKANİK ALAŞIMLANMASI SÜRECİNE ETKİLERİ

ÖZET

Toz metalurjisi, bilinen metal işleme yöntemleri içinde çok önemli bir yere sahiptir. Toz metalurjisinin üretim aşamaları; metal tozlarının üretimi, üretilen metal tozlarının karıştırılması, karıştırılan tozların preslenip şekillendirilmesi, sinterlenmesi ve gerekli son işlemlerin uygulanarak nihai ürünün eldesi şeklindedir.

Mekanik alaşımlama (MA), toz metalurjisinin karıştırma basamağında uygulanan, yüksek enerjili öğütme sistemidir. Kimyasal veya ısı işlemlere başvurmadan gerçekleştirilen bir katı hal reaksiyonu olup, homojen dağılıma sahip, kontrollü ve ince tozları üretmek mümkündür.

Mekanik alaşımlama prosesini etkileyen çeşitli parametreler vardır. Bu parametreler; öğütücü tipi, öğütme kabı ve bilye cinsi, öğütme hızı, öğütme süresi, bilye-toz oranı, öğütme kabı doluluk oranı ve öğütme atmosferi ve sıcaklığıdır.

Mekanik alaşımlama işleminde, toz parçacıkları arasında soğuk kaynaklanma, kırılma ve tekrar kaynaklanma basamakları devamlı olarak tekrar eder. Sağlıklı bir mekanik alaşımlamanın gerçekleştirilebilmesi için, soğuk kaynaklanma ve kırılma basamakları arasında denge sağlanması gerekir. Tozların soğuk kaynaklanma eğilimini azaltmak için, “proses kontrol ajanı (PKA)” adı verilen kimyasallar öğütülecek tozlar ile karıştırılır. En çok kullanılan proses kontrol ajanları; stearik asit, hekzan, metanol ve etanoldür.

Bu çalışmada, atomize demir tozu ve proses kontrol ajanı olarak stearik asit kullanılarak, proses değişkenlerinden bazıları değiştirilerek veya proses kontrol ajanının miktarı değiştirilerek çeşitli deneyler yapılmış ve bu kapsamda seçilen stearik asitin Fe tozunun mekanik alaşımlanması sürecine olan etkileri incelenmiştir. Hazırlanan numunelerin yoğunlukları ve partikül boyutları ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Numunelerin X-Işını faz analizleri yapılmış ve MA işlemi sonrasında faz dönüşümü olup olmadığı incelenmiştir. MA uygulanmış tozlara karbon analizi yapıp, tozların MA öncesi ve sonrasında içerdikleri karbon miktarları karşılaştırılmıştır. Son olarak, MA yapılmış tozlara ısı işlem uygulanmış ve sıcaklığın fonksiyonu olarak tozlarda meydana gelen ağırlık değişimleri incelenmiştir.

Genel olarak, MA süresinin, PKA miktarının, başlangıç tozlarının boyutunun, bilye-toz oranının ve öğütme atmosferinin değiştirilmesi ile üretilen tozların yoğunluğunun ve partikül boyutunun değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca FT-IR spektroskopisi analizi ile MA süreçlerinde kullanılan stearik asit gibi organik proses kontrol ajanlarının kontrolünün yapılabileceği görülmüş olup, bu analizle incelenen numunelerin içerdikleri stearik asitin durumu hakkında yorumlarda bulunulmuştur.

THE EFFECTS OF STEARIC ACID ON MECHANICAL ALLOYING PROCESS OF IRON POWDER

SUMMARY

Powder metallurgy has a very important place in the metal processing methods. Powder metallurgy's production stages are; the production of metal powders, mixing of the produced powders, pressing and forming of the powders, sintering and applying some final operations if they are necessary.

Mechanical alloying (MA) is a high energy milling process which is performed at the mixing stage of the powder metallurgy. The MA process was invented at International Nickel Company (INCO) in 1966 by John Benjamin and his colleagues. They developed a material for gas turbine applications and other heat resistant alloys. They produced a nickel-based superalloy by combining oxide dispersion strengthening by MA process.

There are a lot of advantages of the MA process. By this technique, homogeneous and fine powders can be obtained. New alloys, which can not be synthesized by other methods, can be produced by MA. Amorphous phases and amorphous materials can be produced obtained by MA. Some materials and alloys that contain nanoparticles can be produced by this technique. Furthermore, some composites or powders can be synthesized by MA through mechanochemical reaction.

There are some process variables, which affect the MA process. Because MA is a complex procedure, process variables must be optimized to achieve the desired product phase, microstructure and properties. These process variables are; type of mill, type of grinding vial and balls, milling speed, milling time, ball-to-powder weight ratio, extent of filling the vial, milling atmosphere and milling temperature.

Mechanical alloying process involves repeated cold welding, fracturing and rewelding of powder particles. A successful alloying among powder particles can occur only when a balance is maintained between cold welding and fracturing of powder particles. Some chemicals, which are called "process control agents (PCA)" are added to the powder mixture during milling to reduce the effect of excessive cold welding. The most important process control agents which are commonly used in practice are; stearic acid, hexane, methanol and ethanol.

In MA process, iron (Fe) is a commonly used matrix material because of its ductile structure. When the matrix material isn't ductile enough, MA can't occur between the powders and the system works like a high energy milling. Therefore, a ductile matrix material is preferred in the MA process.

In this study, effect of PCA was investigated on the MA performance of atomized Fe powder. For this purpose stearic acid was selected as PCA and effect of its presence and amount were studied against different MA process variables like milling time, ball-to-powder weight ratio and milling atmosphere. To this end, six different sets of experiments were carried out.

In the first set, it was aimed to investigate the effect of milling time on the mechanically alloyed Fe powders and stearic acid. Fe powders and stearic acid were milled by Spex™ mill for 0, 15, 30, 60, 120, 240 and 480 minutes. Except the milling time, all other process variables were held steady. Powders that milled for different times were characterized and their properties were examined.

In the second set, it was aimed to investigate the effect of the amount of stearic acid on the mechanically alloyed Fe powders. Different amounts of stearic acid were mixed with Fe powders and they milled by Spex™ mill for the same time. Except the PCA amount, all process variables were held steady. Powders that milled with different amounts of stearic acid were characterized and their properties were investigated.

In the third set, it was aimed to investigate the effect of the particule sizes of the initial iron powders on the mechanically alloyed Fe powders and stearic acid. For this purpose, the initial iron powder was analyzed by sieve analysis and it is separated to five groups with different sizes (-150 μm , -150+106 μm , -106+63 μm , -63+45 μm and -45 μm). Initial Fe powders with different sizes and 3 wt.% stearic acid as PCA milled with Spex™ mill for 30 minutes. Milling conditions were the same in all cases with the exception of the initial iron powder size. Milled powders were characterized and their properties were examined.

In the fourth set, to investigate the effect of stearic acid's presence on the mechanically alloyed Fe powders and stearic acid was aimed. For this purpose, Fe powders were milled with and without the addition of stearic acid by Spex™ mill. All process variables were held steady. Milled powders were characterized and their properties were investigated.

In the fifth set, it was aimed to investigate the effect of the milling atmosphere on the mechanically alloyed Fe powders and stearic acid. Fe powder and 3 wt.% stearic acid were milled under air and argon atmospheres. Milling conditions were the same in all cases with the exception of the milling atmosphere. Milled powders were characterized and their properties were examined.

In the last set, it was aimed to investigate the effect of ball-to-powder weight ratio on the mechanically alloyed Fe powders and stearic acid. For this purpose, Fe powders were milled with three different ball-to-powders weight ratios (5:1, 10:1 and 15:1). All other process variables were held steady. 3 wt.% stearic acid as PCA and Spex™ mill were used. Milled powders were characterized and their properties were investigated.

Characterization studies were performed on both powder state and bulk state after MA. For this purpose characterization of samples were done by helium gas pycnometer, laser particle size analyzer, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction analyzer and carbon analyzer.

As the result of characterization studies, it was seen that stearic acid, which is added as a PCA, is decomposed by increasing milling times. Also it was noticed that stearic acid decomposed faster when the size of initial iron powder is smaller. Moreover, finer powders were obtained by the presence of stearic acid as a PCA, by MA. It was seen that milling atmosphere affects the speed of the decomposition of stearic acid during MA process. When the Fe powders were milled under air atmosphere, stearic acid decomposed after 60 minutes milling while it decomposed after about 80

minutes under argon atmosphere. Lastly, by increasing the ball-to-powder weight ratio, the degree of deformation and the speed of the decomposition of stearic acid increased.

As a result of thesis study it was seen that during the MA process of Fe powder, stearic acid decomposes gradually. The milling time, the amount of PCA, the presence of PCA, the particle size of the pre-powders, the ball-to-powder weight ratio and the milling atmosphere affect the properties of the mechanically alloyed powders. The necessary PCA amount that must be added to MA process is a function of milling time, ball-to-powder weight ratio, milling atmosphere and the size of initial powders and they must be optimized up to the study.

1. GİRİŞ

Toz metalurjisi bilinen metal şekillendirme yöntemleri arasında çok önemli bir yere sahip olup, tarihi çok eskilere dayanmaktadır. Modern T/M teknoloji 1920’lerde, tungsten karbürlerin üretilmesi ile başlamıştır. İlk zamanlarda düşük üretim maliyetinden dolayı kullanılırken günümüzde yüksek kaliteli, karmaşık şekilli ve homojen parçaların kolay ve ucuz bir şekilde üretilebilmesinden dolayı kullanılmaktadır. Toz metalurjisinde ilk olarak metal tozları; kimyasal, fiziksel veya mekanik yöntemlerle üretilirler. Üretilen tozlar çeşitli değirmenlerde karıştırılır veya harmanlanır. Karışan tozlar preslenip şekillendirilir ve ardından sinterlenerek mukavemet kazandırılır. Eğer gerekli görülürse çeşitli son işlemler de uygulandıktan sonra nihai ürün elde edilmiş olur [1-11].

Mekanik alaşımlama, karıştırma veya harmanlama basamağında uygulanan yüksek enerjili öğütme sistemidir. MA işlemi ilk olarak 1966 yılında John Benjamin ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [12-14]. Sağladığı avantajlar dolayısıyla günümüze kadar kullanımı artmış ve malzeme bilimine yeni bir kapı açmıştır [11, 15, 16].

MA işlemi boyunca, bilye-toz çarpışmaları sonucu toz parçacıkları arasında soğuk kaynaklanma, kırılma ve tekrar kaynaklanma basamakları devamlı olarak meydana gelir. MA işleminde en çok kullanılan değirmen çeşitleri; Spex™ öğütücü, gezegen tipi öğütücü ve attritör öğütücülerdir. Bu öğütücüler tasarımlarına, kapasitelerine, ve ısıtma-soğutma gibi ek teçhizatlara sahip olmalarına göre değişiklik gösterirler. MA sürecini etkileyen çeşitli parametreler mevcut olup bu parametreler; öğütücü tipi, öğütme kabı ve bilye cinsi, öğütme hızı, öğütme süresi, bilye-toz oranı, öğütme kabı doluluk oranı, öğütme atmosferi ve öğütme sıcaklığıdır [16-19].

Sağlıklı bir mekanik alaşımlamanın olabilmesi için, toz parçacıkları arasında gerçekleşen soğuk kaynaklanma ve kırılma basamakları arasında bir dengenin sağlanması gerekir. Tozların soğuk kaynaklanma eğilimini azaltmak ve dengeyi sağlamak için “proses kontrol ajanı” adı verilen çeşitli kimyasallar sisteme eklenir. Bu

kimyasallar katı, sıvı ve gaz halde olabilirler. Genellikle, öğütülecek toz ağırlığının %1-5'i kadar PKA ilave edilir [18,19].

Bu çalışmada, başlangıç toz boyutu, öğütme süresi, öğütme atmosferi, bilye-toz oranı gibi proses değişkenlerini ve PKA olarak katılan stearik asit miktarını değiştirerek, PKA'larının işlevinin ve öğütülen tozlar üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmış olup, öğütme sırasında PKA'ların yapısının bozulup bozulmadığı ve etkinliğinin hangi süreler boyunca devam ettiği atomize demir tozunun MA sürecinde incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Toz Metalurjisi

Bilinen metal işleme yöntemleri içinde toz metalurjisi çok önemli bir yere sahiptir. Yüksek kaliteli ve karmaşık şekilli parçaların ekonomik olarak üretilebilmesi, T/M’ni ilgi çekici bir hale getirmektedir. T/M temel olarak, istenen bileşimi oluşturacak şekilde karıştırılmış, ön alaşımlanmış veya mekanik alaşımlanmış tozların önce preslenmesi ve ardından sıkıştırılmış numunenin sinterlenerek sağlam, hassas ve yüksek performanslı parçalara dönüştürülmesi işlemidir [1].

T/M bilinen en eski metal şekillendirme yöntemlerinden biri olup, tarih öncesi zamanlarda bu yöntemle üretilmiş çeşitli sütunlar, aletler ve değerli metal eşyalara rastlanmıştır [2]. Çizelge 2.1’de T/M’nin ilk uygulama alanları verilmiştir.

Çizelge 2.1 : T/M’nin ilk uygulama alanları [3].

Kullanıldığı Yer	Ülke	Tarih
Demir Aletler	Mısır	M.Ö. 3000
Demir Sütunlar	Hindistan	M.S. 400
Kılıçlar	Arabistan	M.S. 1000
Değerli Metal Eşyalar	Güney Amerika	M.S. 1200-1500
Bakır Para	Almanya	1840
Platin Külçesi	İngiltere ve Rusya	1834

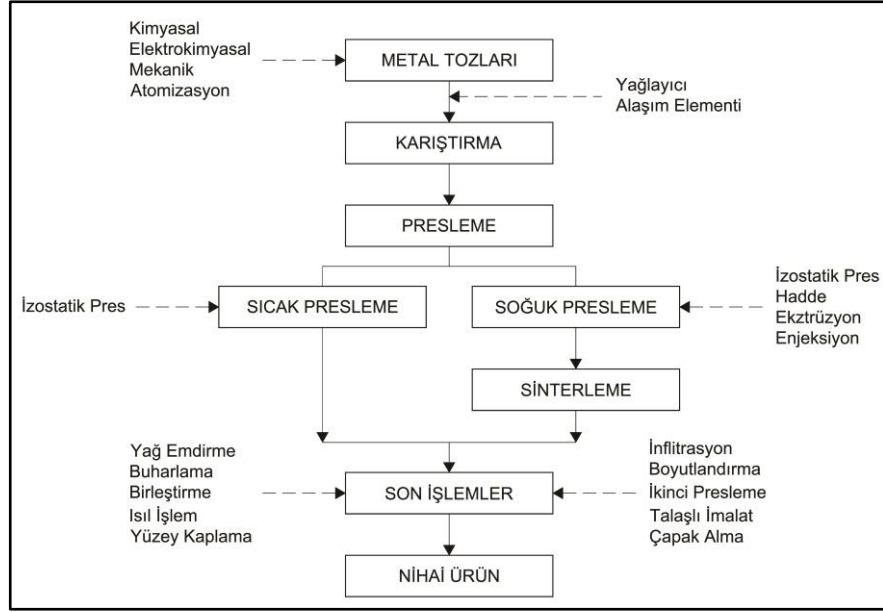
Modern T/M teknolojisi ise 1920’lerde, tungsten karbürlerin (WC) üretimi ile başlamıştır. 1930’larda sement karbürler, poroz bronz ve bakır-grafit elektrik iletkenleri bu yöntemle üretilmiştir. 1940’lardan itibaren ise az bilinen malzemeler, refrakter metaller (Nb, W, Mo, Zr, Ti ve Re) ve alaşımlarından T/M ile üretilmiştir [1].

Toz metalurjisinin kullanılmasındaki amaç günümüze gelindikçe değişmiştir. İlk zamanlarda kullanılmasının nedeni düşük maliyetli üretim imkanı iken, günümüzde tercih edilmesinin nedeni yüksek kaliteli, karmaşık şekilli ve homojen parçaların kolay ve ucuz bir şekilde üretilmesidir. T/M ile maliyet düşürüldüğü gibi kimyasal ve mikroyapının kontrolü de sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta kullanılan nikel-bazlı alaşımlar, yüksek dayanımlı alüminyum uçak alaşımları, kontrollü termal genleşmeli alüminyum kompozitler bu yöntem ile üretilen malzemelere örnek olarak verilebilir [1].

Toz metalurjisi, diğer üretim yöntemlerine göre birçok avantaja sahip olup bunlardan bazıları aşağıda sıralandığı gibidir [4]:

- Enerjinin verimli kullanılmasını sağlar, çevre dostu bir işlemdir.
- Karmaşık şekilli, saf, sert, homojen ve temiz yüzeyli malzemelerin ucuz ve kolay bir şekilde üretilmesini sağlar.
- Üretilen parçalara ısı işlem yapma imkanı verir ve böylece malzemelerin mukavemeti ve direnci artırılabilir.
- Ürünlerin porozitesinin kontrol edilebilmesini sağlar.
- Geliştirilmiş manyetik özellikli malzemeler üretilir.

Toz metalurjisinin üretim aşaması; metal tozlarının üretimi, üretilen metal tozlarının preslenmesi ve preslenen metal tozlarının sinterlenmesi olmak üzere üç temel adımdan oluşmaktadır [1]. Şekil 2.1’de T/M’nin üretim akım şeması verilmiştir.



Şekil 2.1 : T/M üretim akım şeması [1].

2.1.1 Toz üretimi

Toz metalurjisinde başarılı ve istenen özelliklere sahip ürünler elde edebilmek için başlangıç malzemesi olan tozlar çok iyi seçilmelidir. Kullanılacak tozların saflığı, kimyasal bileşimi, partikül boyutu, partikül boyut dağılımı ve partikül şekli gibi birçok özelliği, T/M ile üretilecek malzemenin özelliklerini etkilemektedir [5].

Metal tozları temel olarak üç yöntem ile üretilir. Bu yöntemler; fiziksel yöntemler, kimyasal yöntemler ve mekanik yöntemlerdir. Fiziksel yöntemlerden en önemlisi atomizasyon yöntemidir. Atomizasyon prosesinde, sıvı haldeki ergimiş metal ince damlacıklar halinde püskürtülerek küçük partiküller halinde donması sağlanır ve metal üretilir. Su atomizasyonu ve gaz atomizasyonu gibi çeşitleri zamanla geliştirilmiştir. Su atomizasyonunda, ergimiş metal akarken su püskürtülerek ani soğutma ile küçük partiküller elde edilir. Su atomizasyonunda metal çok hızlı soğuduğu için düzensiz şekilli tozlar üretilir. Gaz atomizasyonunda ise; sıvı metal yüksek hızlara sahip gaz (hava, azot, helyum ve argon gibi) akışının etkisiyle küçük damlacıklara ayrılır. Bu yöntemde metal daha yavaş soğuduğu için daha yuvarlak şekilli tozlar üretilebilir [6].

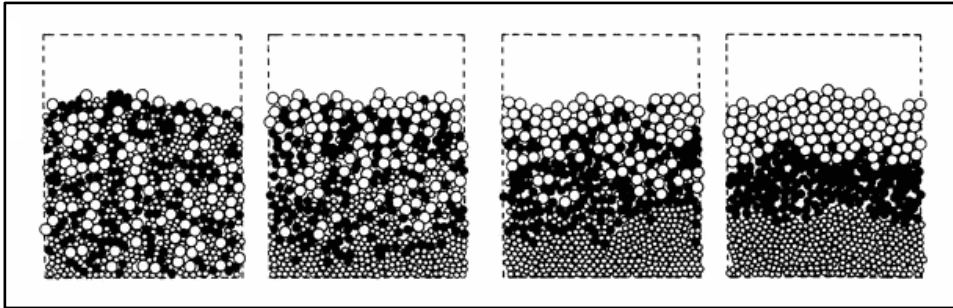
Kimyasal yöntemlerde metal tozu, metal bileşiğinin kimyasal ayrışması ile elde edilir. Metal tozlarının kimyasal yöntemle üretimi genellikle metal oksitlerin katı karbon veya gazlarla indirgenmesiyle gerçekleştirilir. Metal oksitlerin; katı indirgeyicilerle indirgenmesi, gazlarla indirgenmesi ve metalin tuz çözeltisinden

ökeltilmesi gibi kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Elektroliz de kimyasal yöntemlerden biridir. Elektrolizde, toz halde elde edilecek malzeme anot olarak hazırlanır ve elektrik akımı ile bu malzeme anottan ayrılarak katot üzerinde birikir. Katot temizlenip kurutularak istenilen toz elde edilmiş olur [5,6].

Son olarak mekanik yöntemlerde, darbeli öğütücü içerisinde metalin kırılması temel alınarak metal tozu üretilir. Bu yöntem ile üretilen metal tozları, bu tozların sünek karakterinden dolayı genellikle pul şeklindedir [5,6].

2.1.2 Karıştırma ve harmanlama

Toz üretiminden sonraki adım karıştırma veya harmanlamadır. Harmanlama; kimyasal bileşimi aynı, boyutları farklı olan tozların karıştırılmasıdır. Karıştırma ise; hem kimyasal bileşimi hem de boyutları farklı olan tozların karıştırılmasıdır. Karıştırma veya harmanlama basamağı, son ürünün mekanik özelliklerini etkiler. Karıştırılan tozların akışkanlığına ve viskozitesine bağlı olarak topaklanma, kümelenme gibi problemler oluşabilmektedir [7]. Şekil 2.2’de farklı parçacık boyutlarındaki ve yoğunluktaki tozlara ait kümelenme davranışları gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Farklı büyüklükteki tozların karıştırılması sonrası görülen kümelenme [8].

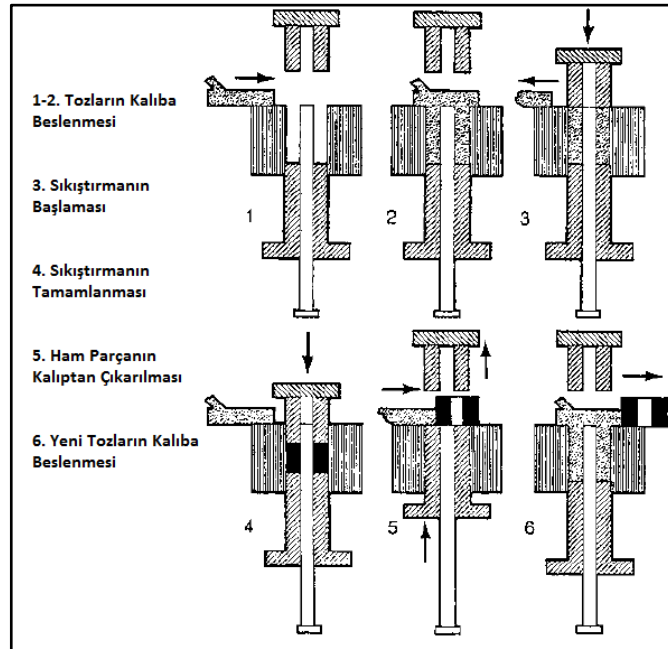
Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, küçük boyutlu tozlar boşluklara girerek aşağıya inmekte, büyük boyutlu tozlar ise yukarıda kalmaktadır. Ayrıca, benzer boyutlarda fakat farklı yoğunluktaki tozların da kümelenmeye neden olduğu; hafif parçacıkların yukarıda, ağır parçacıkların ise aşağıda kaldığı görülmektedir [7,8]. Bu kümelenme ve topaklanma problemleri, karıştırma yöntemlerinden biri olan “Mekanik Alaşımlama” yöntemi ile çözülebilmektedir [8]. Mekanik alaşımlama yöntemi 2.2. bölümünde detaylıca anlatılmaktadır.

2.1.3 Şekillendirme

Karıştırma ve harmanlamadan sonraki basamak şekillendirme dir. Nihai ürünün yoğunluğu ve homojenliği şekillendirme ile değiştiğinden dolayı oldukça önemli bir adımdır. Şekillendirme işlemi ile;

- Tozlar istenilen şekle sıkıştırılır,
- Sinterlemede oluşabilecek boyutsal değişiklikler göz önüne alınarak, istenilen nihai ürün boyutları elde edilebilir,
- İstenilen miktarda poroziteye sahip ürün üretilebilir,
- Ham parçanın kalıptan çıkarılabilmesi ve taşınabilmesi için gerekli olan mukavemet sağlanır [2].

Metal tozlarının şekillendirilmesi işleminde genel olarak rijit kalıplarda tek veya çift yönlü presleme, soğuk izostatik presleme ve sıcak izostatik presleme teknikleri kullanılır. En çok kullanılan presler ise mekanik ve hidrolik preslerdir [5,8]. Şekil 2.3’de tek yönlü şekillendirme işlemi, basamakları ile birlikte şematik olarak gösterilmiştir.

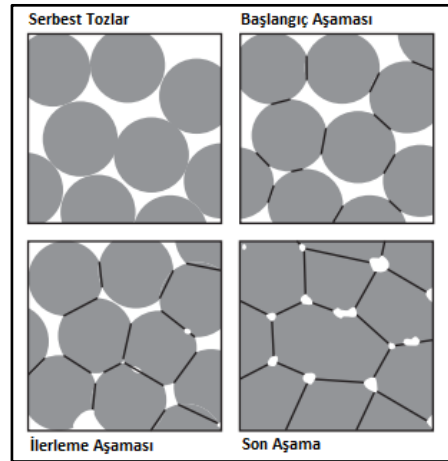


Şekil 2.3 : Tozların tek yönlü preslenmesi ve işlem basamakları [5].

Presleme işlemi üç temel aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada tozlar kalıba beslenir, ikinci aşamada tozlar kalıp içerisinde sıkıştırılır ve üçüncü aşamada ham parça kalıptan çıkarılır [5].

2.1.4 Sinterleme

Şekillendirmeden sonraki adım, ham parçanın sinterlenmesi işlemidir. Sinterleme; sıkıştırılmış metal tozlarının, mutlak ergime sıcaklıklarının yaklaşık yarısının üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtılarak mukavemet ve yüksek yoğunluk kazandırılmasıdır. Sinterleme prosesi genel olarak; taneler arasında bağ oluşması, boyun oluşumu, gözenek kanallarının kapanması, gözeneklerin yuvarlaklaşması, yoğunlaşma veya gözenek daralması ve gözeneklerin irileşmesi olmak üzere altı aşamadan oluşmaktadır [2,9,10]. Şekil 2.4’de sinterleme prosesi aşamaları ile gözeneklerde ve tanelerde meydana gelen değişimler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Sinterleme prosesi aşamaları ve gözeneklerde oluşan değişimler [10].

Sinterleme prosesi temel olarak; katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Katı hal sinterlemesinde, sinterleme işlemi süresince içyapıda sıvı faz oluşumu gözlenmez ve toz kompakt katı haldeyken yoğunlaşır. Sıvı faz sinterlemesinde ise içyapıda sıvı faz ve katı faz birlikte bulunur [9,10].

Sinterleme işlemini etkileyen çeşitli proses değişkenleri ve malzeme özellikleri vardır. Bunlar; sinterleme sıcaklığı, süresi ve atmosferi ile tozların partikül boyutu, şekli, yapısı, bileşimi ve kompakt yoğunluğudur [2].

2.1.5 Son işlemler

Sinterleme ile üretilen parçaya eğer gerekli görülürse bazı son işlemler uygulanabilir. Bu son işlemlerin yapılması ekonomik açıdan istenmese de, nihai ürüne, kullanılacağı yere göre sahip olması gerekli görülen, bazı özelliklerin kazandırılması için bu işlemler uygulanır. En çok kullanılan son işlemler; infiltrasyon, yağ emdirme, boyutlandırma, ikinci presleme, buharlama işlemi, talaşlı imalat işlemi, çapak alma, birleştirme, ısıl işlem ve yüzey kaplamadır [1,11].

İnfiltrasyon işleminde, parça içindeki birbiriyle bağlantılı gözenekler, ana metalin sinterleme sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta eriyen bir alaşım ile doldurulur. Böylece ürüne sızdırmazlık özelliği kazandırılıp mekanik özellikleri iyileştirilir [1,11].

Yağ emdirme işleminde, sinterlenmiş parçalara yağ emdirilerek korozyon direnci artırılır [1,11].

Boyutlandırma işleminde, sinterlenmiş parçaya tekrar presleme yapılır. Böylece istenilen parça boyutu sağlanmış ve yüzey kalitesi arttırılmış olur [1,11].

İkinci presleme işleminde ise, istenilen mekanik ve manyetik özellikler için gerekli olan parça yoğunluğunu elde etmek için ikinci presleme yapılarak parçadaki gözenekler azaltılır. İkinci preslemeden sonra parçalar ikinci defa sinterlenir [1,11].

Buharlama işlemi sadece demir esaslı parçalara uygulanabilir. Parçalar ısıtılıp ve su buharına maruz bırakılıp yüzeylerde Fe_3O_4 tabakasının oluşması sağlanır. Böylece parçanın korozyon mukavemeti, sertliği, basma dayanımı, aşınma dayanımı artırılır [1,11].

Talaşlı imalat işlemi ile, kalıpta preslemeyle elde edilemeyen şekiller (frezeleme, delik delme, diş açma gibi) oluşturulur. Çapak alma işlemi ile ise, presleme ve talaşlı imalat sonucu oluşmuş artıklar temizlenir [11].

Karmaşık şekilli ve büyük parçaları tek seferde preslemek zor olduğundan, bu parçalar birleştirme ile üretilebilir [11].

Diğer üretim yöntemleriyle (döküm, dövme gibi) üretilmiş parçalara uygulanan ısıl işlemler, sinterlenmiş parçalara da uygulanabilir. Isıl işlem ile sertleştirilen parçaların mukavemeti ve aşınma direnci arttırılmış olur [1,11].

Yüzey kaplama işlemi, sinterlenmiş parçaların korozyon direncini arttırmak için uygulanabilen son işlemlerden biridir [1,11].

2.2 Mekanik Alaşımlama

Toz metalurjisi ile üretim yapılırken, toz üretiminden sonra gelen kademe, tozların hedef bileşim için karıştırılmasıdır [8]. Mekanik alaşımlama, istenilen mikroyapıdaki kompozit malzemeyi üretmek için gerçekleştirilen bir yüksek enerjili öğütme sistemidir. Homojen dağılıma sahip, kontrollü ve ince tozlardan oluşan, ısıt veya kimyasal işlemlere başvurmadan gerçekleştirilen bir katı hal reaksiyonudur [15].

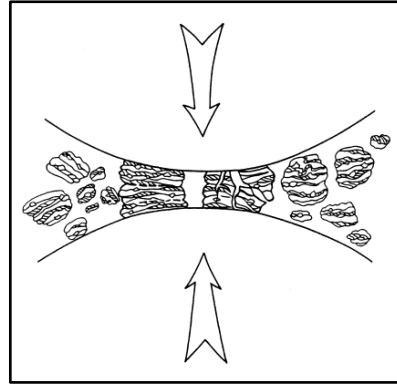
2.2.1 Mekanik alaşımlamanın tarihi

Mekanik alaşımlama işlemi ilk olarak 1966 yılında INCO (International Nickel Company) şirketinde, John Benjamin ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir ve gaz türbini üretimi için nikel (Ni) esaslı süper alaşım üretilmiştir [12-14]. Gerekli korozyon ve oksidasyon direnci, uygun alaşım elementlerinin ilavesiyle elde edilmiştir. Başlangıçta Benjamin tarafından geliştirilen bu yöntem “öğütme/karıştırma” olarak adlandırılmış, ancak literatüre “mekanik alaşımlama” olarak girmiştir [16].

2.2.2 Mekanik alaşımlama mekanizması

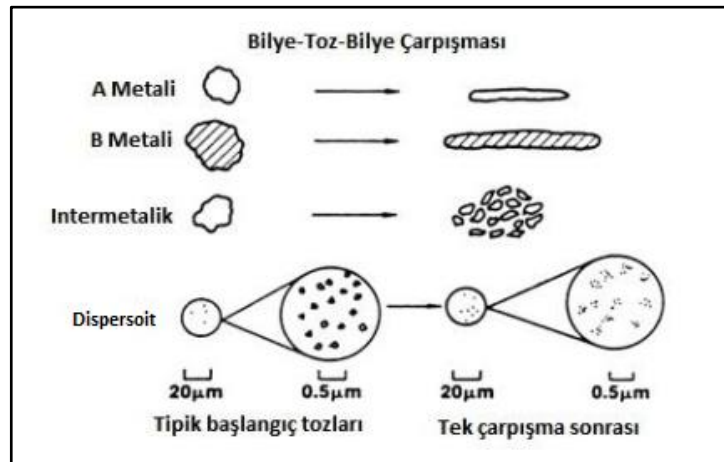
Mekanik alaşımlama prosesinde ilk olarak toz bileşenleri istenilen stokiometrik oranda karıştırılıp öğütme ortamına alınır. Daha sonra istenilen oranda bilye ilave edilir ve homojen bir dispersiyon elde edilene kadar öğütülür [17].

MA işlemi süresince bilye-toz çarpışmaları sonucu, toz parçacıkları arasında soğuk kaynaklanma, kırılma ve tekrar kaynaklanma kademeleri tekrarlanarak meydana gelir. Bu kademeler ise tozların bilye-bilye ve bilye-öğütme kabı arasındaki öğütücü kuvvetlere maruz kalması sonucu oluşur. Her bilye-bilye çarpışmasında yaklaşık olarak 0,2 mg ağırlığında 1000 adet partikül bilyelerin arasında kalır [18]. Şekil 2.5’de bilye-toz-bilye çarpışmasının şematik gösterimi verilmiştir.



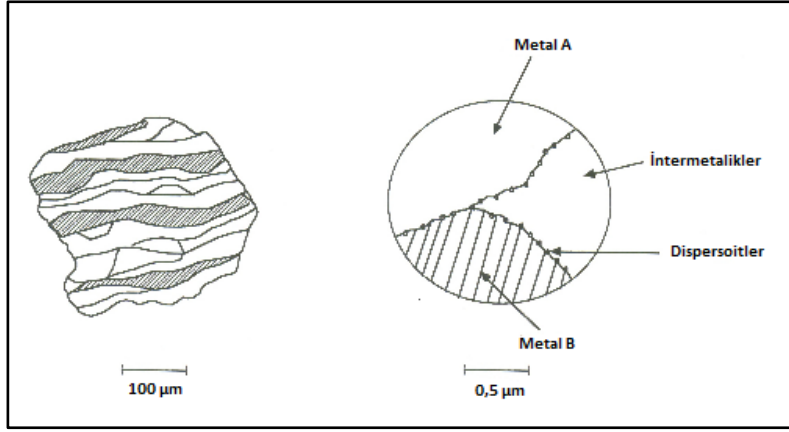
Şekil 2.5 : MA süresince bilye-toz-bilye çarpışmasının gösterimi [18].

MA prosesini üç ayrı kademeye bölüp incelemek, işlem sırasında meydana gelen fiziksel değişimleri anlamakta faydalı olmaktadır. Şekil 2.6’da başlangıç bileşenleri ve bu bileşenlerin deformasyon davranışları verilmiştir. Sünek metal tozlarının uzayıp yassılaşmaya, kırılgan metal tozlarının (intermetalikler ve dispersoitler gibi) ise daha küçük parçalara kırılmaya meyilli oldukları görülmektedir [17].



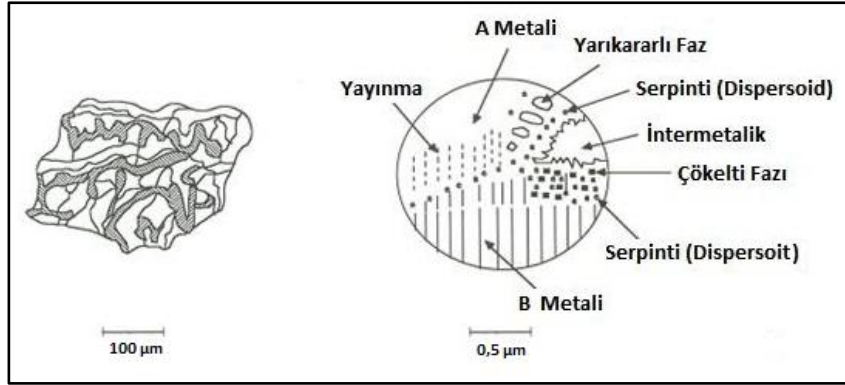
Şekil 2.6 : Tipik MA başlangıç bileşenleri ve deformasyon davranışları [17].

Başlangıç kademesinde, bilyelerin çarpışmasıyla metalik fazlar ezilip, üst üste binerler. Bu sırada temiz yüzeyler birbirleriyle temas ederek soğuk kaynaklanırlar. Kırılgan bileşimler ise soğuk kaynaklanan ara yüzeyler arasında tutsak kalırlar. Bu aşamada çok çeşitli partikül boyutlu tozlar ve henüz alaşımlanmamış tozlar ortamda bulunabilir [17]. Şekil 2.7’de başlangıç kademesi şekilsel olarak verilmiştir.



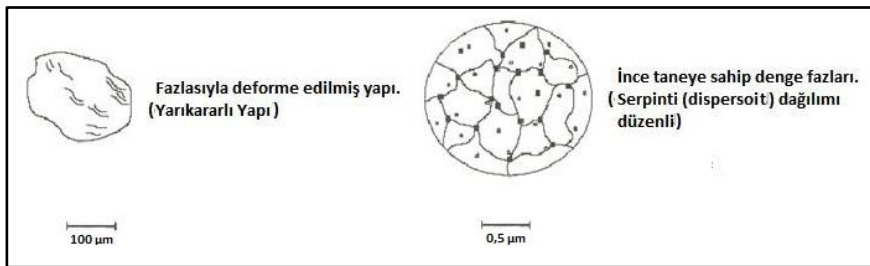
Şekil 2.7 : MA başlangıç kademesi [17].

Orta kademelerde, kaynaklanma sonrası oluşan kırılma neticesinde ince toz parçacıkları meydana gelir. Bu aşamada tozların kırılma eğilimi, soğuk kaynaklanma eğilimlerine göre daha baskındır. Dolayısıyla katmanlar arası yerleşme azalır ve parçacık içerisindeki katmanlar artar [17,18]. Şekil 2.8’de azalan katman kalınlığı ve yeni faz oluşmasını gösteren, prosesin orta kademesi verilmiştir.



Şekil 2.8 : MA orta kademesi [17].

Prosesin son kademesinde ise, kaynaklanma ve kırılma arasında bir denge oluşur. Küçük parçacıklar kırılmadan deformasyona direnebilirler ve daha büyük boyutlarda, ince taneli yapılar elde edilebilir. Ayrıca bu kademedede parçacık boyut dağılımı daralır [17,18]. Şekil 2.9’da prosesin son kademesi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.9 : MA işleminin son kademesi [17].

MA işlemi, tozların karakterine göre; sünek-sünek, sünek-gevrek ve gevrek-gevrek sistemler olmak üzere üç farklı kategoride de incelenebilir [18].

Sünek-sünek sistemlerin MA için en ideal kombinasyon olduğu düşünülmektedir. Başarılı bir alaşımlama elde edebilmek için toz karışımının en az %15'inin sünek fazdan oluşması istenilir. Bunun nedeni ise MA'nın tekrarlanan soğuk kaynaklanma ve kırılma aşamalarından oluşması ve sünek olmayan sistemlerde soğuk kaynaklanmanın meydana gelmemesidir [18].

Sünek-gevrek sistemlerde öğütmenin ilk evrelerinde, gevrek olan oksit taneler veya intermetalikler küçük parçalara ayrılırken, sünek metal tozları bilyeler ile çarpışırlar. Kırılan gevrek parçacıklar sünek tozlar tarafından çevrenir ve hapsedilir. Gevrek tozlar katmanlar arası boşluklara yerleşirler. Öğütme devam ettikçe sünek parçacıklar sertleşir ve katmanlar sarmal bir hal alıp incilirler. İlerleyen safhalarda katmanlar daha fazla incilir, katmanlar arası boşluklar azalır ve gevrek parçacıklar düzensiz bir şekilde disperse olurlar [18].

Gevrek-gevrek sistemlerde, iki veya daha fazla gevrek bileşen mevcuttur. Sünek bileşenin olmadığı sistemlerde alaşımlamanın olmayacağı, çünkü sünek bileşen yokluğunun kaynaklanmanın oluşmasını engelleyeceği düşünülmektedir. Ancak yapılan çalışmalarda, Si-Ge ve Mn-Bi gibi gevrek-gevrek sistemlerde alaşımlamanın gerçekleştiği gözlenmiştir. Öğütme boyunca daha gevrek (daha sert) bileşenin kırıldığı ve daha az gevrek (daha yumuşak) bileşene eklendiği görülmüştür [18].

Gevrek-gevrek sistemlerde, öğütme süresince partiküller kırılır ve partikül boyutu azalır. Çok küçük partikül boyutlarına ulaşıldığında, toz sünek davranış göstermeye başlar ve partikülün boyutunun daha fazla azalması mümkün olmaz [18].

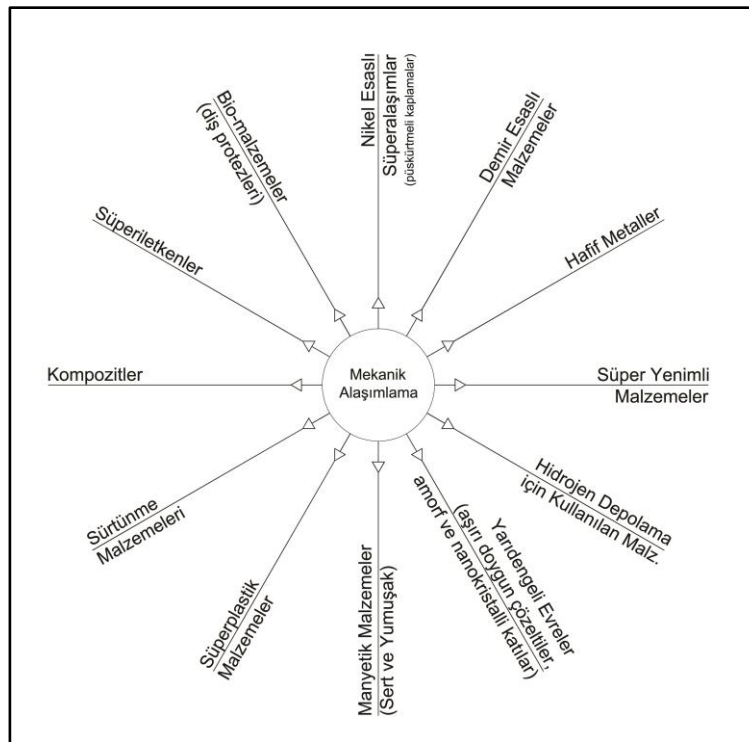
2.2.3 Avantajları ve uygulama alanları

Mekanik alaşımlama yöntemi, üretim yönünden ve ticari anlamda çeşitli avantajlara sahiptir. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- Klasik alaşımlama işlemleri sırasında meydana gelen ergime, heterojenlik ve istenmeyen reaksiyonlar gibi problemler ortadan kaldırılabilir.
- Segregasyon problemiyle karşılaşmadan homojen tozlar üretilebilir.
- Diğer yöntemlerle birbirine karıştırılamayan malzemeler, MA ile birbirine karıştırılabilir (WC-Co gibi).

- Ergime sıcaklıkları arasındaki fark çok yüksek olan malzemelerden, intermetalikler üretilebilir.
- Katı fazda (Cu-Fe) veya sıvı fazda (Cu-Pb) birbiri içinde çözünmeyen metallerin alaşımlanması mümkündür.
- Mekanokimyasal proses ile toz üretme imkanı sağlar.
- Nanoyapılı ve nanopartiküllü malzemeler MA işlemi ile üretilebilir [18,19].

Mekanik alaşımlama, sahip olduğu avantajlardan dolayı oldukça geniş uygulama alanlarına sahiptir. Şekil 2.10'da MA'nın uygulama alanları verilmiştir.



Şekil 2.10 : Mekanik alaşımlamanın uygulama alanları [19].

2.2.4 Değirmen çeşitleri

Mekanik alaşımlama işleminde; Spex™ öğütücü, gezegen tipi öğütücü ve attritör öğütücü gibi çeşitli değirmenler kullanılmaktadır. Bu öğütücüler, tasarımlarına, öğütme etkilerine, kapasitelerine ve ısıtma-soğutma gibi ek teçhizatlara sahip olmalarına göre farklılık gösterirler [16].

Spex™ öğütücüler düşük kapasiteye sahip olup, tek seferde yaklaşık olarak 10-20 g toz öğütülebilir. Dolayısıyla bu öğütücüler laboratuvar çalışmalarında kullanılır. Öğütülecek tozlar ve bilyeler öğütme kaplarına konulur ve bu kaplar Spex™ cihazına

yerleştirilip, mengene ile sıkıştırılır. Cihaz kilitlenip çalıştırıldığında, kaplar 1200 devir/dakika ortalama hızla üç yönde salınım hareketi yapar. Bilye-bilye ve bilye-kap çarpışmaları ile tozlar mekanik alaşımlanır. Spex™ cihazında; sertleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonyum, paslanmaz çelik, silisyum nitrit ve plastik öğütme kapları kullanılmaktadır [16]. Şekil 2.11’de tipik bir Spex™ değirmeni, Şekil 2.12’de ise tungsten karbür öğütme kabı ve bilyeleri verilmiştir.



Şekil 2.11 : Tipik bir Spex™ değirmeni [20].

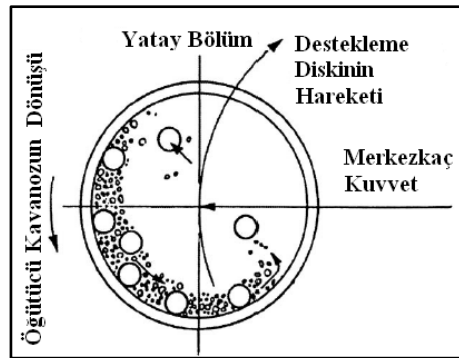


Şekil 2.12 : Tungsten karbür öğütme kabı ve bilyeleri [19].

En çok kullanılan değirmenlerden bir diğeri ise gezegen tipi öğütücüdür. Tek seferde birkaç yüz gram toz öğütmek mümkündür. Dönen disk üzerine yerleştirilmiş kaplar kendi etraflarında, diske ters yönde dönerler (gezegen hareketi yaparlar). Oluşan merkezkaç kuvvetinin etkisiyle tozlar bilyeler ve kabın duvarları arasında sıkışıp mekanik alaşımlanırlar. Spex™ öğütücüye göre bilyelerin lineer hızı daha yüksek, ancak çarpışma frekansı daha düşüktür [18]. Şekil 2.13’de gezegen tipi öğütücülere bir örnek, Şekil 2.14’de ise bu değirmenlerde oluşan bilye hareketinin şematik gösterimi verilmiştir.

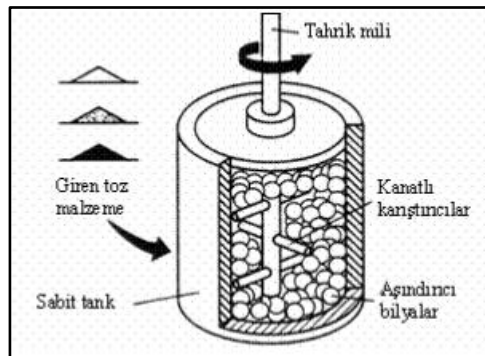


Şekil 2.13 : Gezegeen tipi öğütücülere bir örnek [21].



Şekil 2.14 : Gezegeen tipi öğütücülerde oluşan bilye hareketi [16].

En çok kullanılan değirmenlerden bir diğeri ise attritör öğütücülerdir. Bu değirmenlerde yüksek miktarlarda toz tek seferde öğütülebilmekte olup, işlem kaplarının kapasitesi gramdan ton mertebesine değişmektedir. Öğütme kabının içinde bilyelere ek olarak, 250 devir/dakika ortalama hızla dönen dikey bir şaft bulunmaktadır. Şaft döndükçe, bilyeler yerdeki tozların üzerine düşerler. Tozlar, bilyeler ve kap duvarları ile bilyeler, şaft ve kolları arasında sıkışır ve mekanik alaşımlanırlar. Bu tip öğütücülerde şarj etme ve boşaltma işlemleri inert gaz veya vakum altında yapılabilir ve ısıtma-soğutma sistemi olanları da vardır [18]. Şekil 2.15’de attritör öğütücülerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.15 : Attritör öğütücünün şematik gösterimi [17].

2.2.5 Proses değişkenleri

Mekanik alaşımlama karmaşık bir proses olup, bu prosesini etkileyen birçok parametre vardır. Homojen ve istenilen özelliklere sahip nihai ürünü elde edebilmek için, proses değişkenlerinin optimizasyonunun yapılması gerekir. MA işlemine etkileyen parametreler aşağıda sıralandığı gibidir [18,22]:

- Öğütücü tipi,
- Öğütme kabı ve bilye cinsi,
- Öğütme hızı,
- Öğütme süresi,
- Bilye-toz oranı,
- Öğütme kabı doluluk oranı,
- Öğütme atmosferi ve sıcaklığı.

Tüm bu proses değişkenleri bağımsız olmayıp, birbiriyle bağlantılıdır. Örneğin optimum öğütme süresi; öğütücü tipi, öğütme kabı, öğütme sıcaklığı ve bilye-toz oranı gibi değişkenlere bağlıdır. Ayrıca; ğtme enerjisini arttırmak için, bilye toz oranı veya öğütme süresi artırılabilir. Verilen bu örneklerle proses değişkenlerinin birbiriyle bağlantılı olduğu ve prosesini etkiledikleri görülmektedir. Dolayısıyla her bir parametreyi ayrı ayrı incelemekte fayda vardır [18,19,22].

2.2.5.1 Öğütücü tipi

Mekanik alaşımlama işleminde çeşitli değirmenlerin kullanıldığı 2.2.4. bölümünde detaylıca anlatılmıştır. Bu ğtcler, farklı kapasitelere, tasarımlara, öğütme hızlarına ve dolayısıyla farklı öğütme etkilerine sahiptir. Öğütülecek tozun türüne, miktarına ve nihai ürünün istenilen özelliklerine bağlı olarak uygun bir öğütücü seçilmelidir. Spex™ ğtcler genellikle laboratuvar çalışmalarında, gezegen tipi öğütücüler ve attritör öğütücüler ise büyük miktarda tozların öğütülmesinde kullanılırlar [18].

Daha önce yapılan çalışmalarda, öğütülen tozların kirlenme miktarının, oluşan amorf fazın miktarının, kristalleşme sıcaklığının ve amorf fazın kristalleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin, kullanılan öğütücü tipine bağlı olduğu görülmüştür [18].

2.2.5.2 Öğütme kabı ve bilye cinsi

Öğütücü bilyeler, öğütme kabının duvarlarına çarpması sonucu kap malzemesinin veya bilyelerin bir kısmı yüzeyden koparak toza karışabilir. Yanlış seçilmiş malzemeler sonucunda öğütülen tozun kimyasal yapısı değişebilir veya toz kirlenebilir. Bu nedenle öğütme kabı ve bilye cinsinin seçilmesi oldukça önemlidir. Öğütülen tozun, öğütme kabına ve bilyelere yapışmaması için aynı malzemeden yapılmış öğütücü kap ile bilyelerin kullanılması tercih edilir [18].

Yapılan çalışmalarda öğütme kabının geometrisinin, özellikle de iç tasarımının da önemli olduğu görülmüştür. Düz kenarlı ve yuvarlak kenarlı öğütme kapları kullanılarak yapılan bir MA çalışmasında, alaşımlamanın düz kenarlı kapta, yuvarlak kenarlı kaptakinden çok daha fazla miktarda olduğu görülmüştür [18].

Ayrıca öğütücü bilyelerin boyutunun da MA işlemini etkilediği görülmüştür. Gereğinden büyük bilyelerin, toz boyutunun küçülmesini ve amorf fazın oluşmasını engellediği tespit edilmiştir [18].

2.2.5.3 Öğütme hızı

Öğütme hızı arttıkça, tozlara aktarılan enerji miktarı da artacaktır. Fakat kullanılan değirmen çeşidine bağlı olarak ulaşılabilecek maksimum hızda bazı sınırlamalar vardır. Örneğin geleneksel bilyeli öğütücüde, öğütme hızı arttıkça bilyelerin hızı da artar. Kritik bir hızın üzerinde, oluşan yüksek merkezkaç kuvveti nedeniyle bilyeler öğütme kabının iç yüzeylerine yapışır ve aşağıya düşmezler. Bilyeler aşağıya düşmedikçe de öğütme için gerekli olan darbe kuvveti meydana gelemez. Dolayısıyla öğütme hızı, kritik değerin hemen altında olmalı ve bilyeler maksimum yükseklikten düşerek darbe enerjisi üretmelidirler [18].

Ulaşılabilecek maksimum hızdaki bir diğer kısıtlama da öğütme kabının sıcaklığının çok fazla artma ihtimalidir. Bu sıcaklık artışı bazı durumlarda tozların alaşımlanması ve homojenliği sağlayan difüzyon için faydalı olabilir. Ancak sıcaklık artışı öğütme sırasında oluşan kararsız fazların ayrışmasına neden olduğu için bir dezavantajdır. Ayrıca öğütme kabının fazla ısınması, öğütülen tozların kirlenmesine neden olabilir [18].

Öğütme hızının gereğinden fazla olması durumunda, öğütme kabı ve bilyeler aşınabilirler. Bu durumda tozlar kirlenebilir. Ayrıca yüksek hızlarda artan plastik

deformasyon sonucu tozların soğuk kaynaklanma eğilimi artar. Bunun sonucu olarak tozlar, öğütme kabına ve bilye yüzeylerine yapışabilir ve toz kaybına neden olur [18].

2.2.5.4 Öğütme süresi

MA prosesinde öğütme süresi en önemli parametrelerden biri olup, nihai ürünün özellikleri oldukça fazla etkiler. Toz parçacıkları arasında meydana gelen kırılma ve soğuk kaynaklanma kademeleri arasında bir denge sağlanana kadar öğütme sürdürülmelidir. Tozlar gereğinden fazla öğütülürlerse istenmeyen fazlar oluşabilir ve tozlar kirlenebilir. Dolayısıyla tozlar çok fazla öğütülmemelidir. Toz parçacıklarının kararlı hale gelmesi için, yüksek enerjiyle (yüksek bilye-toz oranında) kısa süre, düşük enerjiyle (düşük bilye-toz oranında) uzun süre öğütme yapılmalıdır. Başarılı bir MA için gerekli olan süre; öğütme hızı, öğütücü tipi, öğütme sıcaklığı ve bilye-toz oranı gibi değişkenlere bağlıdır [18].

2.2.5.5 Bilye-toz oranı

Bazı kaynaklarda “şarj oranı” olarak da isimlendirilen bu değer, bilye ağırlığının alaşımlanacak toz ağırlığına oranıdır. Bilye-toz oranı, 1:1 gibi küçük bir değerden 1000:1 gibi büyük bir değere kadar değişmektedir. Spex™ öğütücülerde en çok tercih edilen bilye-toz oranı 10:1’dir. Attritör öğütücülerde ise bu değer 50:1 ile 100:1 arasında değişir [18].

Bilye-toz oranının, öğütme sırasında tozda istenilen bir fazın oluşması için gereken süre üzerinde önemli bir etkisi vardır. Örneğin, Spex™ öğütücü kullanılan bir çalışmada, Ti-%33Al toz karışımında amorf fazın, bilye-toz oranı 10:1 iken 7 saatte, 50:1 iken 2 saatte ve 100:1 iken de 1 saatte oluştuğu gözlenmiştir. Dolayısıyla yüksek bilye-toz oranlarında daha kısa süreli öğütmelerin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır [18].

Yüksek bilye-toz oranlarında, artan bilye miktarından dolayı birim zamanda oluşan çarpışma artar, sonuç olarak da toz parçacıklarına daha fazla enerji aktarılır ve alaşımlama daha hızlı gerçekleşir. Ancak, yüksek enerjiden dolayı öğütme ortamının sıcaklığının da artacağı unutulmamalıdır [18].

2.2.5.6 Öğütme kabı doluluk miktarı

Tozların alaşımlanma hızı, öğütme kabının doluluk miktarı ile doğrudan bağlantılıdır. Alaşımlama, bilye-toz-bilye ile bilye-toz-öğütme kabı çarpışmaları sonucu oluşan darbe kuvvetleriyle oluştuğundan, bilyelerin ve tozların öğütme kabı içinde serbestçe hareket edebilmeleri gerekmektedir. Bunun için de öğütme kabı içinde yeterince boşluk olması şarttır. Bu nedenle öğütme kabı aşırı doldurulmamalı, hacminin yaklaşık %50'si boş bırakılmalıdır. Öte yandan, öğütme kabı yeterince doldurulmazsa, tek seferde elde edilecek ürün miktarı az olur ve bu durum vakit ve enerji kaybına neden olur [18].

2.2.5.7 Öğütme atmosferi

Tozun kirlenmesine neden olan en önemli parametre, öğütme atmosferidir. MA işlemi, tozların oksitlenmesini veya kirlenmesini engellemek amacıyla vakum veya inert bir gaz altında yapılabilir. Azot gazı metal tozlarıyla reaksiyona girerek nitrür fazı oluşturabildiğinden çok fazla kullanılmaz. Ancak tozlar nitrür fazı oluşturmak için öğütülüyorsa o zaman azot gazı kullanılır. En çok kullanılan koruyucu inert gazlar argon ve helyumdur. Tozların öğütme kabına yüklenmesi ve boşaltılması atmosfer kontrollü kapalı ortam kutularında (glove box) yapılır [18].

2.2.5.8 Öğütme sıcaklığı

Nihai ürünün özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biri de öğütme sıcaklığıdır. Difüzyon, sıcaklık ile doğrudan etkilendiği için, öğütme sıcaklığının alaşımlama sistemlerinde çok etkili olduğu söylenebilir. Örneğin, susuz amonyak ortamında 100°C'de 48 saat öğütülen silisyum (Si) tozları ile oda sıcaklığında 168 saat öğütülen silisyum tozlarının XRD analizlerinin çok benzer olduğu tespit edilmiştir [18].

MA işlemi sırasında oluşan sıcaklık artışının iki önemli nedeni vardır. Bunlardan ilki, bilyelerin kinetik enerjileri nedeniyle meydana gelen sıcaklık yükselmesidir. İkincisi ise, öğütme işlemi sırasında toz parçacıklarının yanması gibi meydana gelebilen ekzotermik reaksiyonlardır. Sıcaklık artışıyla difüzyon ve alaşımlama hızı da artar. Ancak sıcaklık artışıyla beraber tozların oksitlenme ve kirlenme miktarları da artmaktadır. Bu nedenle sıcaklık artışını çeşitli yöntemlerle düşürmek mümkündür. Fan ile soğutma, en pratik yöntemlerden biri olup sıcaklık etkili bir şekilde

düşürülebilir. Diğer bir metot ise, kademeli öğütmedir. Tozlar belli bir süre öğütüldükten sonra işlem durdurulur ve öğütme sıcaklığının düşmesi beklenir. Yeterli soğuma sağlandıktan sonra da işleme devam edilir. Ayrıca öğütme kabının dışından soğutucu gaz veya sıvılar geçirilerek de soğutma sağlanabilir [18].

2.2.6 Katkı malzemeleri

Toz parçacıkları arasında sağlıklı bir MA işlemi gerçekleşebilmesi için, soğuk kaynaklanma ve kırılma basamakları arasında dengenin sağlanması gerekmektedir. Tozların soğuk kaynaklanma eğilimini azaltmak için, toz karışımı içine bir miktar katkı malzemesi eklenir. Bu katkı malzemelerine “proses kontrol ajanı” adı verilir. Proses kontrol kimyasalları katı, sıvı veya gaz halde olabilirler. En çok kullanılan PKA; stearik asittir [23-35]. Ayrıca literatürde; hekzan, metanol, etanol, benzen, polietilen glikol, naftalin, siklopentan, sikloheksan, polivinil alkol, izobütil alkol gibi kimyasallar da PKA olarak kullanılmıştır [25, 28, 29, 32, 35-38]. Genellikle, öğütülecek toz ağırlığının %1-5’i kadar PKA ilave edilir. [18,19].

MA işlemi sırasında, PKA’ları öğütülen tozların yüzeyine tutunur ve parçacıklar arası soğuk kaynaklanmayı yavaşlatır, tozların topaklaşmasını önler ve kırılmayı arttırır. Toz yüzeylerine tutunan PKA’lar sert olan tozların yüzey gerilmesini düşürerek soğuk kaynaklanma eğilimini azaltır. Tozların yüzey enerjisindeki bu düşüş, öğütme süresini kısaltır ve tozların daha küçük boyutlu olmasını sağlar [18].

Literatürde yapılan bir çalışmada; PKA miktarının, alaşımlanan tozların partikül boyutunu, şeklini ve saflığını etkilediği söylenmiştir. İki farklı PKA (stearik asit ve polietilen glikol), ağırlıkça %0,5-4 miktarlarında kullanılarak alüminyum ve magnezyum tozları öğütülmüştür. PKA miktarı ve öğütme süresi arttıkça toz kalitesinin iyileştiği söylenmiştir. Kullanılan PKA miktarı arttıkça, daha küçük partikül boyutlu tozlar elde edilmiştir. Ayrıca stearik asit kullanıldığında daha küçük tozların, polietilen glikol kullanıldığında ise daha büyük tozların elde edildiği ileri sürülmüştür [25].

Yapılan başka bir çalışmada, gümüş tozları PKA (stearik asit) eklenerek ve eklenmeden öğütülmüştür. Öğütülmüş tozların partikül boyutları incelenmiş ve PKA kullanıldığında daha ince tozların oluştuğu, PKA eklenmediğinde ise daha iri taneli tozların oluştuğu gözlenmiştir [31].

Az miktarda PKA kullanıldığında, PKA'ların toz yüzeyini tamamen kaplayamadığı ve tozların birbiriyle temas etmesi nedeniyle alaşımlamanın daha çabuk gerçekleştiği yapılan bir çalışmada söylenmiştir. Fazla miktarlarda PKA kullanıldığında ise bütün tozların yüzeyinin kaplandığı ve direkt temasın engellendiği, dolayısıyla da alaşımlama hızının düştüğü belirtilmiştir. Al-Mg tozlarının alaşımlanması sırasında Al_3Mg_2 fazının fraksiyonunun; ağ. %1 PKA kullanıldığında 0,3, ağ. %2 PKA kullanıldığında 0,28 ve ağ. %4 PKA kullanıldığında ise 0,07 olarak bulunmuş ve artan PKA miktarı ile intermetalik oluşum miktarının düştüğü gözlenmiştir [26].

PKA'lar ile ilgi endişe edilmesi gereken konu, üretilen tozların kirlenme ihtimalidir. Kullanılan PKA'ların çoğu organik kimyasallardır ve düşük erime-buharlaştırma noktalarına sahiptirler. Dolayısıyla öğütme sırasında meydana gelen yüksek deformasyonlarda bozulup ortama karbon, oksijen, nitrojen ve hidrojen atomları verebilirler [18]. Yapılan bir çalışmada, Ti-Al tozlarının öğütülmesi sırasında PKA olarak hekzan kullanılmış ve öğütme sırasında karbür ve hidrür fazlarının oluştuğu bildirilmiştir [39]. Yapılan başka bir çalışmada ise Cu-Fe tozlarının MA'lanması sırasında PKA kullanılmadığında, tozların öğütme kabı ve bilyelerden aşınan malzeme nedeniyle kirlediği belirtilmiştir [40].

2.2.7 Demir tozunun öğütülmesi

Demir tozlarının ve demir esaslı toz sistemlerinin öğütülmesinde ve demir esaslı malzemelerin üretilmesinde, MA yöntemi sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir [41-51]. Demir esaslı tozların öğütülmesinde en çok kullanılan PKA'lardan biri stearik asittir [46-51]. Ayrıca literatürde PKA olarak etil asetat ve etil alkolün de kullanıldığı bazı çalışmalar vardır [44, 45, 49]. Kullanılan PKA miktarı, ağırlıkça % 0,5-2 arasında değişmektedir [48-51].

Literatürde yapılan çalışmalarda, demir esaslı tozların alaşımlanmasında en çok kullanılan değirmen çeşidi gezegen tipi öğütücüdür [41-55, 47-51]. Ayrıca Spex™ öğütücü kullanılarak yapılmış çalışmalar da mevcuttur [46].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN EKİPMAN ve PROSEDÜRLER

Bu bölümde, deneysel çalışmalar boyunca tozların üretimi için kullanılan cihazlar ve üretilen tozların karakterizasyonunda kullanılan ekipmanlar verilmiştir.

3.1 Mekanik Alışımama Deneyleri

Bu çalışma kapsamındaki MA çalışmaları, İTÜ Partikül Malzemeler Laboratuvarı (PML) bünyesinde bulunan, 1200 devir/dakika ortalama hız ile çalışan Spex™ 8000D markalı öğütücü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün deneylerde paslanmaz çelik öğütücü kap ve 6,35 mm çapında çelik bilyeler kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan çift kavanozlu Spex™ öğütücünün fotoğrafı Şekil 3.1’de verilmiştir. Öğütülecek toz ve stearik asit karışımı öğütücü kaplara yerleştirilmeden önce agat havanda öğütölüp, karıştırılmıştır. Bu bağlamda 0-8 saat arası MA çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 : Spex™ 8000D öğütücü.

Numunelerin bazıları inert argon gazı ortamında öğütölmüştür. Bu amaçla öğütülecek toz ve stearik asit karışımı, İTÜ PML bünyesinde bulunan Plaslabs™ marka atmosfer kontrollü kapalı ortam kutularında öğütme kaplarına doldurulmuştur. Şekil 3.2’de kullanılan kapalı ortam kutusunun fotoğrafı verilmiştir.



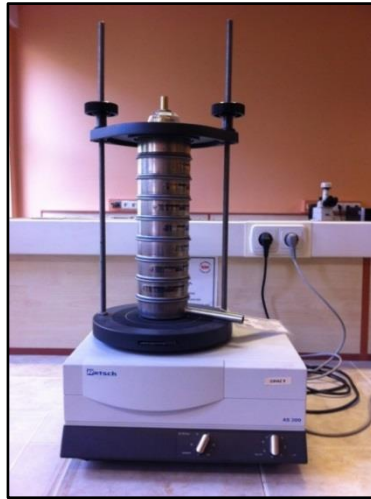
Şekil 3.2 : Plaslabs™ marka atmosfer kontrollü kapalı ortam kutusu.

Mekanik pompa yardımıyla kapalı ortam kutusundaki hava vakumlandıktan sonra içeriye yüksek saflıkta argon gazı verilmiştir. Bu işlem iki kere yapıldıktan sonra tozlar öğütücü kaplara yerleştirilmiş ve kaplar kapatılmıştır.

3.2 Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.1 Elek analizi

Atomize demir tozları, elek analizi ile karakterize edilmiş ve boyutlarına göre ayrılmıştır. Elek analizinde kullanılan ve İTÜ PML bünyesinde bulunan titreşimli elek sisteminin görüntüsü Şekil 3.3’de verilmiştir. Eleme süresi, 100 gram toz için 30 dakika olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.3 : RETSCH™ AS 200 model titreşimli elek sistemi.

3.2.2 Stereo mikroskop

Deneyisel çalışmalarda kullanılan stearik asit, İTÜ PML bünyesinde bulunan, Zeiss™ Stereo Mikroskop (Şekil 3.4) ile incelenmiştir.



Şekil 3.4 : Zeiss™ marka stereo mikroskop.

3.2.3 Partikül boyut ölçümü

Numunelerin partikül boyut dağılımı ölçümleri, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü bünyesinde bulunan Malvern Instruments™ marka Mastersizer 2000 model lazer partikül boyut ölçüm cihazı (Şekil 3.5) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Partikül boyut ölçümleri kuru ortamda yapılmıştır.



Şekil 3.5 : Malvern Instruments™ marka lazer partikül boyut ölçüm cihazı.

3.2.4 Yoğunluk ölçümleri

Başlangıç tozlarının ve mekanik alaşımlanmış tozların yoğunlukları İTÜ PML bünyesinde bulunan ve fotoğrafı Şekil 3.6'da görülen Micromeritics AccuPyc™ II 1340 model helyum gaz piknometresi ile ölçülmüştür.



Şekil 3.6 : Micromeritics AccuPyc™ II 1340 model gaz piknometresi.

3.2.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Numunelerin mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü bünyesinde bulunan Philips XL30-SFEG model (Şekil 3.7) taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7 : Philips marka XL30-SFEG model taramalı elektron mikroskobu.

3.2.6 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Kızılötesi spektroskopisi (IR), moleküllerde bulunan çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve polimerlerin; zincir yapısı, dallanma derecesi, konformasyonu, yapısındaki fonksiyonel gruplar, kısaca malzemenin moleküler yapısı hakkında bilgi verir. FT-IR spektroskopisi yöntemi ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak, katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu ve çeşidi, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir [52,53].

Mekanik alaşımlanan tozlara eklenen stearik asit de organik bir yapı olduğundan, alaşımlanmış tozlara FT-IR spektroskopisi incelemesi yaparak, yapıdaki stearik asit hakkında bilgi edinebileceği düşünülmüştür. Bu amaçla öğütülmüş numuneler, fotoğrafı Şekil 3.8’de görülen, İTÜ PML bünyesinde bulunan Brucker™ Alpha-P marka FT-IR cihazı ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.8 : Brucker™ Alpha-P marka FT-IR spektroskopisi cihazı.

3.2.7 X-Işını faz analizleri (XRD)

Mekanik alaşımlanmış tozların XRD analizleri, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü bünyesinde bulunan Rigaku™ Dmax 2200 model (Şekil 3.9) XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9 : Rigaku™ Dmax 2200 model XRD cihazı.

3.2.8 Karbon analizi

Mekanik alaşımlanmış numunelerin karbon içerikleri, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Demir Çelik Laboratuvarı bünyesinde bulunan ELTRA™ CS800 marka karbon-kükürt belirleyici cihaz (Şekil 3.10) kullanılarak belirlenmiştir. Cihaz, numunenin oksijen gazı kullanılarak yakılması ve yanma sonrası çıkan gazların (CO, CO₂ ve SO₂) içerdikleri karbon ve kükürt değerlerinin tayin edilmesi prensibiyle çalışmaktadır.



Şekil 3.10 : ELTRA™ marka karbon-kükürt analiz cihazı.

3.3 Presleme Çalışmaları

Mekanik alaşımlanmış tozlar 200 MPa basınç altında yaklaşık 12mm çapa sahip silindirik rijit kalıplar içerisinde, 10 tonluk hidrolik pres (MP-0710) ile soğuk preslenmiştir. Şekil 3.11’de İTÜ PML bünyesinde bulunan ve numunelerin preslenmesinde kullanılan hidrolik presin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.11 : 10 tonluk hidrolik el presi.

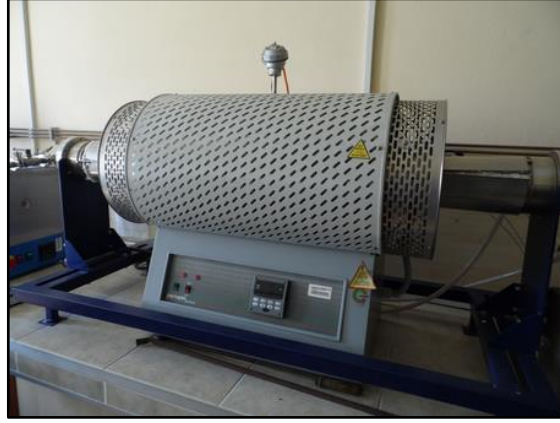
3.4 Termal Analizler

Mekanik alaşımlanan tozların termal analizinde ilk olarak, İTÜ PML bünyesinde bulunan ve fotoğrafı Şekil 3.12’de verilen TA Instruments™ SDT Q600 model DTA-TGA-DSC termal analiz cihazı kullanılmış ve numunede sıcaklığın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle değişimi belirlenmiştir. MA’lanmış numune 450 °C sıcaklığa kadar alümina potalarda ısıtılmış ve inert gaz altında çalışılmıştır.



Şekil 3.12 : TA Instruments™ marka termal analiz cihazı.

Ayrıca MA'lanmış numunelerde sıcaklık ile meydana gelen kütle değişimini belirlemek amacıyla, preslenen numunelere ısıtma işlemi de uygulanmış, MA işlemi sırasında PKA olarak katılan stearik asitin, alaşımlanmış tozlardan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Isıl işlem numunelere iki set halinde uygulanmıştır. Birinci sette, preslenmiş numuneler 3 °C/dakika ısıtma hızı ile 500 °C'ye ısıtılmış ve 500 °C'de 2 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. İkinci sette ise, preslenmiş numuneler 3 °C/dakika ısıtma hızı ile 250 °C'ye ısıtılmış ve 250 °C'de 3 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Her iki sette de ortamdan azot gazı geçirilmiştir. Isıl işlemlerde İTÜ PML bünyesinde bulunan Protherm™ marka tüp fırını kullanılmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 : Protherm™ marka tüp fırın.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, stearik asitin Fe tozunun mekanik alaşımlanması süreçlerine etkilerini incelemek amacıyla yapılan deneysel çalışmalar ve bu çalışmalarda kullanılan malzemeler verilmiştir.

4.1 Malzeme Seçimi

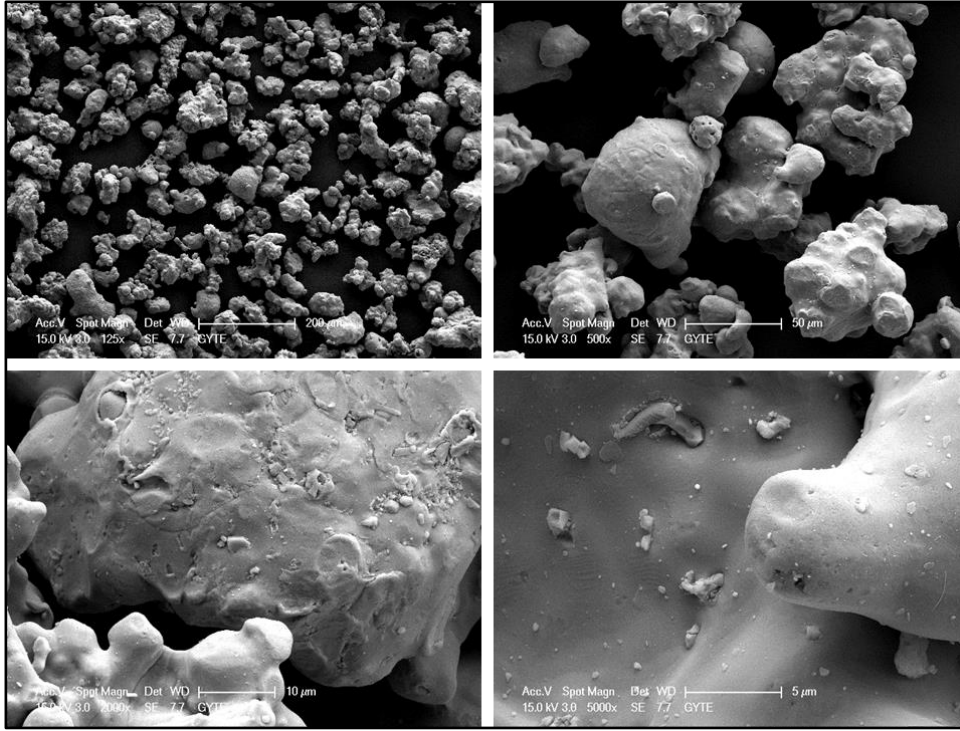
Stearik asitin mekanik alaşımlanmış demir tozu üzerindeki etkilerini incelemek için yapılacak deneylerde, atomizasyon yöntemiyle üretilmiş demir tozunun kullanılmasına karar verilmiştir. Laboratuvarımızda bulunan atomize demir tozlarına ait elek analizi sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Atomize Fe tozlarına uygulanan elek analizinin sonuçları.

Elek Analizi (µm)	Toz Miktarı (%)
+150	4,4
-150+106	25,7
-106+63	45,8
-63+45	14,2
-45	9,9

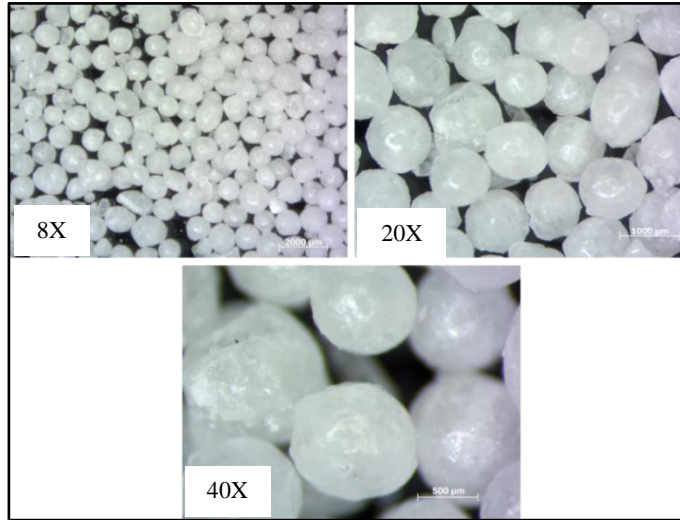
+150 µm tozlar kullanılmamak üzere ayrılmıştır. MA sürecinde kullanılmak üzere boyutları; -150 µm, -150+106 µm, -106+63 µm, -63+45 µm ve -45 µm olan tozlar ayrılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan atomize demir tozlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. SEM görüntülerinden küresel formasyon ve uydu oluşumu görülmektedir. Ayrıca SEM görüntüleri atomize demir tozunun elek analizi sonuçlarını yansıtmaktadır.



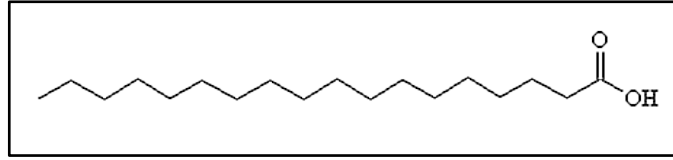
Şekil 4.1 : Atomize Fe tozuna ait SEM görüntüleri.

Proses kontrol ajanı olarak ZAG[®] marka stearik asit farklı oranlarda kullanılmıştır. Kullanılan stearik asite ait stereo mikroskop görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiş olup, stearik asitin küresel yapıya sahip toz taneciklerinden oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.2 : Stearik asite ait stereo mikroskop görüntüleri.

Stearik asit, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ kimyasal formülüyle gösterilen, uzun zincirli bir doymuş yağ asididir. Oda sıcaklığında katı halde bulunur. 18 tane karbon atomuna sahip olup, kimyasal yapısı Şekil 4.3’de verilmiştir. Buharlaştırma noktası 350°C ’dir ve yaklaşık olarak 230°C ’de bozunur [54-59].



Şekil 4.3 : Stearik asitin kimyasal yapısı [54-59].

4.2 Farklı Mekanik Alaşımlama Süreleri

MA süresinin öğütülmüş tozlar ve proses kontrol ajanı olarak eklenen stearik asit üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla farklı sürelerde öğütülen numuneler hazırlanmıştır. Sadece MA süresinin etkisini gözlemleyebilmek için diğer bütün proses değişkenleri sabit tutulmuştur. Çizelge 4.2’de farklı MA sürelerinde öğütülen numuneler verilmiştir. Birinci sette boyutu -150+106 µm olan tozlar; 0, 15, 30, 45 ve 60 dakika öğütülmüşlerdir. İkinci sette ise boyutu -150 µm olan tozlar; 60, 120, 240 ve 480 dakika öğütülmüşlerdir.

Çizelge 4.2 : Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış numuneler.

Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Kullanılan Toz	Elek Analizi (µm)	PKA	PKA Yüzdesi (Ağırlıkça)	MA süresi (dk.)	Öğütme Atmosferi
S101	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	3	15	Hava
S102	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	3	30	Hava
S103	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	3	60	Hava
S104	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	3	0	Hava
S108	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	3	45	Hava
S114	10:1	Atomize Fe tozu	-150	Stearik Asit	3	60	Hava
S115	10:1	Atomize Fe tozu	-150	Stearik Asit	3	120	Hava
S116	10:1	Atomize Fe tozu	-150	Stearik Asit	3	240	Hava
S117	10:1	Atomize Fe tozu	-150	Stearik Asit	3	480	Hava

Farklı MA sürelerinde öğütülen numunelerin yoğunlukları ve partikül boyutları ölçülmüş, FT-IR spektroskopisi ile analizleri yapılmış ve SEM görüntüleri incelenmiştir.

4.3 Farklı Proses Kontrol Ajanı Miktarları

Farklı miktarlarda PKA'lar eklenerek ve diğer proses değişkenleri sabit tutularak öğütme çalışmaları yapılmıştır. Çizelge 4.3'de farklı miktarlarda PKA'lar içeren numuneler verilmiştir. Birinci sette, ağırlıkça %1,3 ve 5 stearik asit içeren numuneler 15'er dakika öğütülmüştür. İkinci sette ise, S112 kodlu numune ağırlıkça %3 stearik asit eklenerek 120 dakika öğütülmüştür. S113 kodlu numune ise ağırlıkça %3 stearik asit ile 60 dakika öğütülmüş, daha sonra numuneye tekrar ağırlıkça %3 stearik asit eklenip 60 dakika daha öğütülmüştür.

Çizelge 4.3 : Farklı miktarlarda PKA içeren numuneler.

Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Kullanılan Toz	Elek Analizi (µm)	PKA	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA süresi (dk.)	Öğütme Atmosferi
S105	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	% 1	15	Hava
S101	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	% 3	15	Hava
S107	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	% 5	15	Hava
S112	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	% 3	120	Hava
S113	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	% 3 + % 3	60 + 60	Hava

Elde edilen numunelerin yoğunlukları ve partikül boyutları ölçülmüş, FT-IR spektroskopisi ile analizleri yapılmış ve SEM görüntüleri incelenmiştir.

4.4 Farklı Başlangıç Tozu Boyutları

Öğütülecek tozların başlangıçtaki boyutlarının, öğütme sonrası elde edilen toz ve stearik asit karışımına etkilerinin incelenmesi amacıyla, elek aralığı farklı tozlar ile mekanik alaşımlama çalışmaları yapılmış olup bu numuneler Çizelge 4.4'de verilmiştir. Boyutları -150+106 µm, -106+63 µm, -63+45 µm ve -45 µm olan tozlar 30'ar dakika öğütülmüştür. Toz boyutu dışındaki bütün proses değişkenleri sabit tutulmuştur.

Çizelge 4.4 : Başlangıç boyutu farklı olan tozların öğütülmesiyle elde edilen numuneler.

Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Kullanılan Toz	Elek Analizi (µm)	PKA	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA süresi (dk.)	Öğütme Atmosferi
S102	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	%3	30	Hava
S109	10:1	Atomize Fe tozu	-106+63	Stearik Asit	%3	30	Hava
S110	10:1	Atomize Fe tozu	-63+45	Stearik Asit	%3	30	Hava
S111	10:1	Atomize Fe tozu	-45	Stearik Asit	%3	30	Hava

Elde edilen numunelerin yoğunlukları ve partikül boyutları ölçülmüş, FT-IR spektroskopisi ile analizleri yapılmış ve SEM görüntüleri incelenmiştir.

4.5 PKA'lı ve PKA'sız Numuneler

Proses kontrol ajanı olarak stearik asitin eklenmesinin öğütülen tozlar üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, stearik asit eklenerek ve eklenmeden numuneler hazırlanmıştır. Bütün proses değişkenleri sabit tutulmuştur. Çizelge 4.5'de hazırlanan numuneler verilmiştir. Birinci sette, stearik asit eklenen ve eklenmeyen tozlar 60 dakika, ikinci sette ise 120 dakika öğütülmüşlerdir. Elde edilen numunelerin yoğunlukları ölçülmüş ve SEM görüntüleri incelenmiştir.

Çizelge 4.5 : Stearik asit eklenen ve eklenmeyen numuneler.

Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Kullanılan Toz	Elek Analizi (µm)	PKA	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA süresi (dk.)	Öğütme Atmosferi
S114	10:1	Atomize Fe tozu	-150	Stearik Asit	%3	60	Hava
S115	10:1	Atomize Fe tozu	-150	Stearik Asit	%3	120	Hava
S001	10:1	Atomize Fe tozu	-150	-	-	60	Hava
S002	10:1	Atomize Fe tozu	-150	-	-	120	Hava

4.6 Farklı Öğütme Atmosferi

Öğütme atmosferinin öğütülen tozlar ve proses kontrol ajanı olarak eklenen stearik asit üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacıyla, hava ortamında ve argon ortamında mekanik alaşımlanmış numuneler hazırlanmıştır. Diğer proses değişkenleri sabit tutulmuştur. Çizelge 4.6'da hazırlanan numuneler verilmiştir. Birinci sette hava ve

yüksek saflıkta argon ortamındaki numuneler 45'er dakika, ikinci sette ise 60'ar dakika öğütülmüştür. Ayrıca, argon ortamında 70 ve 80 dakika öğütülen numuneler de hazırlanmıştır.

Çizelge 4.6 : Farklı öğütme atmosferlerinde hazırlanan numuneler.

Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Kullanılan Toz	Elek Analizi (µm)	PKA	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA süresi (dk.)	Öğütme Atmosferi
S108	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	%3	45	Hava
S118	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	%3	45	Argon
S103	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	%3	60	Hava
S119	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	%3	60	Argon
S120	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	%3	70	Argon
S121	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	%3	80	Argon

Elde edilen numunelerin yoğunlukları ölçülmüş ve FT-IR spektroskopisi ile analizleri yapılmıştır.

4.7 Farklı Bilye-Toz Oranları

Bilye-toz oranının öğütülen tozlar ve stearik asit üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, üç farklı bilye-toz oranı ile öğütülmüş numuneler hazırlanmıştır. Çizelge 4.7'de hazırlanan numuneler verilmiştir.

Çizelge 4.7 : Farklı bilye-toz oranları ile hazırlanan numuneler.

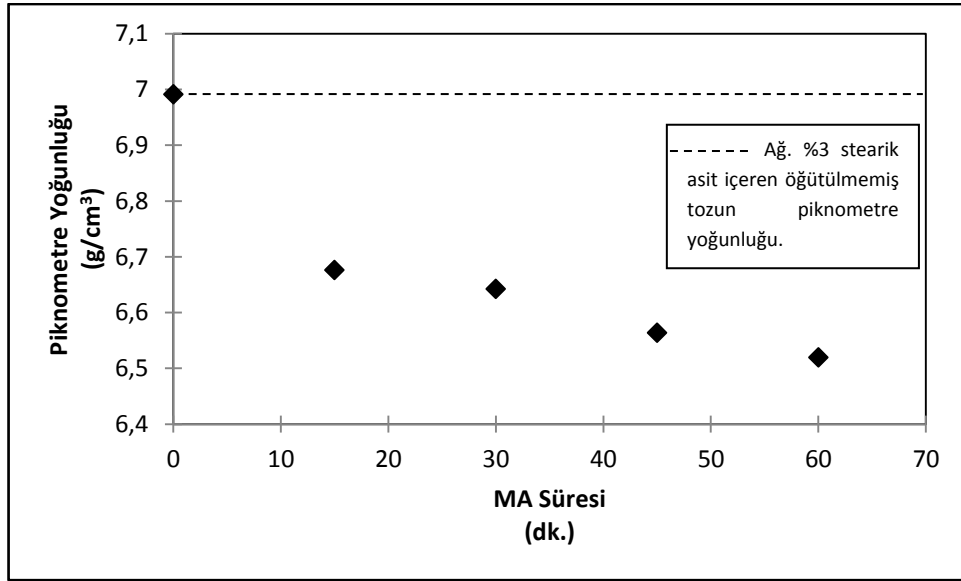
Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Kullanılan Toz	Elek Analizi (µm)	PKA	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA süresi (dk.)	Öğütme Atmosferi
S123	5:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	%3	60	Argon
S119	10:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	%3	60	Argon
S124	15:1	Atomize Fe tozu	-150+106	Stearik Asit	%3	60	Argon

Elde edilen numunelerin yoğunlukları ve partikül boyutları ölçülmüş, FT-IR spektroskopisi ile analizleri yapılmış ve SEM görüntüleri incelenmiştir.

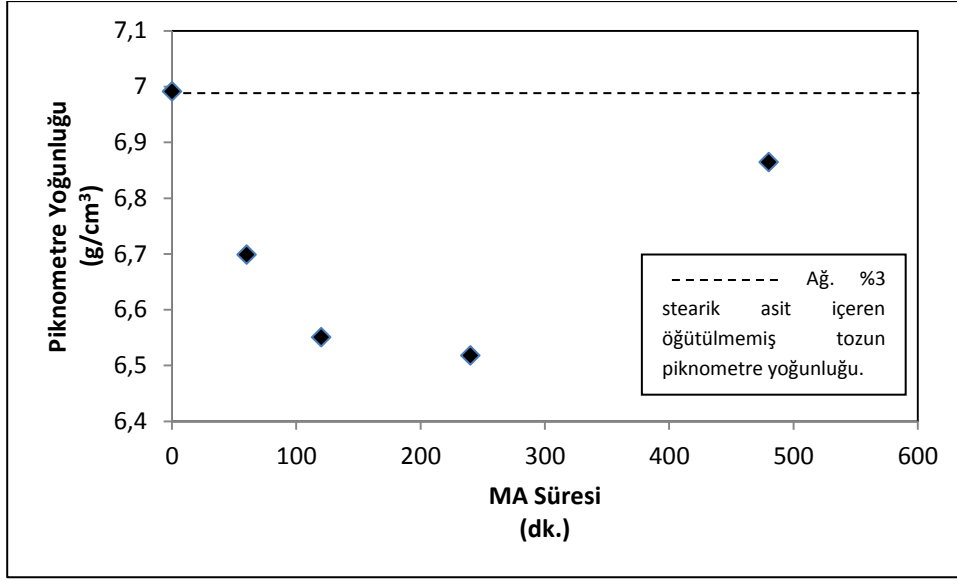
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış tozların, helyum gaz piknometresi ile yapılan yoğunluk ölçüm sonuçları Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilmiştir. Şekil 5.1’de başlangıç toz boyutu -150+106 μm olan ve 0, 15, 30, 45 ve 60’ar dakika öğütülmüş numunelerin (birinci set; S101, S102, S103, S104 ve S108), Şekil 5.2’de ise başlangıç toz boyutu -150 μm olan ve 60, 120, 240 ve 480’er dakika öğütülmüş numunelerin (ikinci set; S114, S115, S116 ve S117) yoğunluk değerleri verilmiştir.



Şekil 5.1 : -150+106 μm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, hava ortamında farklı sürelerde öğütülmüş numunelere (birinci set) ait yoğunluk değerleri.



Şekil 5.2 : -150 μm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, hava ortamında farklı sürelerde öğütülmüş numunelere (ikinci set) ait yoğunluk değerleri.

Şekil 5.1'den görüldüğü gibi, öğütme süresi arttıkça numunelerin yoğunlukları azalmaktadır. Şekil 5.2 incelendiğinde ise, artan öğütme süresiyle 240 dakikaya kadar benzer davranış gözlenmekte, ancak 480 dakikaya uzayan MA sürelerinde yoğunluk artışı olduğu tespit edilmiştir.

Farklı miktarlarda PKA ile öğütülen numunelerin helyum gaz piknometresi ile ölçülen yoğunluk değerleri Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de verilmiştir. Çizelge 5.1'de ağırlıkça %1, 3 ve 5 stearik asit katılmış numunelerin (birinci set; S105, S101 ve S107) yoğunluk değerleri verilmiştir. Çizelge 5.2'de ise ağırlıkça %3 stearik asit ile 120 dk. öğütülen numunenin (S112) ve ağırlıkça %3 stearik asitle 60 dk. öğütüldükten sonra yeniden %3 stearik asit eklenip 60 dk. daha öğütülen numunenin (S113) (ikinci set) yoğunluk değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Farklı stearik asit miktarları ile hava ortamında öğütülmüş birinci sete ait yoğunluk değerleri.

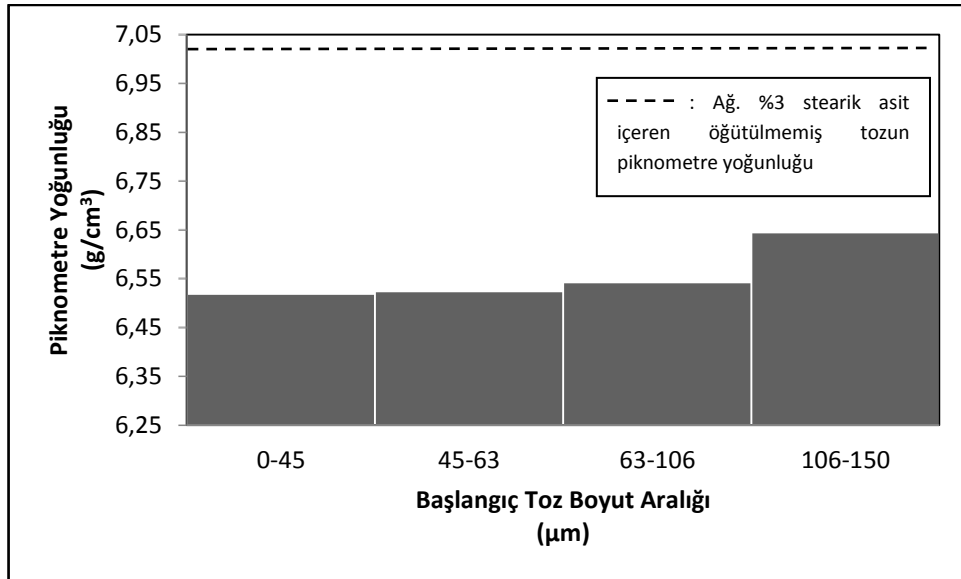
Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Elek Analizi (μm)	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA Süresi (dak.)	Öğütülmemiş Tozun Piknometre Yoğunluğu (g/cm^3)	Öğütülmüş Tozun Piknometre Yoğunluğu (g/cm^3)
S105	10:1	-150+106	1	15	7,05	7,31
S101	10:1	-150+106	3	15	6,99	6,68
S107	10:1	-150+106	5	15	5,77	6,05

Çizelge 5.2 : Farklı stearik asit miktarları ile hava ortamında öğütülen ikinci setin yoğunluk değerleri.

Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Elek Analizi (μm)	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA Süresi (dak.)	Öğütülmemiş Tozun Piknometre Yoğunluğu (g/cm^3)	Öğütülmüş Tozun Piknometre Yoğunluğu (g/cm^3)
S112	10:1	-150+106	3	120	6,99	6,32
S113	10:1	-150+106	3+3	60+60	5,60	5,53

Çizelge 5.2 incelendiğinde, öğütme işlemi iki kademedeyle yapılarak yeniden stearik asit eklendiğinde, elde edilen tozun yoğunluğunun daha az oranda azaldığı görülmektedir.

Başlangıç boyutları farklı olan tozların öğütülmesiyle elde edilen numunelerin yoğunluk değerleri helyum gaz piknometresi ile ölçülmüş, boyutları -150+106 μm (S102), -106+63 μm (S109), -63+45 μm (S110) ve -45 μm (S111) olan tozların öğütüldüğü numunelerin yoğunluk değerleri Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3 : Ağırlıkça %3 stearik asit içeren, bilye-toz oranı 10:1 olan, farklı başlangıç toz boyutu ile hava ortamında 30 dakika öğütülmüş numunelerin yoğunlukları.

Başlangıç toz boyutu büyüdükçe, numunelerin yoğunluklarının arttığı ve öğütülmemiş toz yoğunluğuna yaklaştığı Şekil 5.3’de görülmektedir. İnce tozlarla öğütülmüş numunelerin yoğunluklarının düşük olmasının nedeni, ince tozların oksitlenme ihtimalinin fazla olması ve oksitlenen demir tozunun yoğunluğunun düşmesidir.

Stearik asit katılarak ve katılmadan, 60 ve 120 dk. öğütülen tozların yoğunlukları helyum gaz piknometresi ile ölçülmüş ve bu değerler Çizelge 5.3’de verilmiştir. Stearik asit katılmadan yapılan öğütmelerde numune yoğunluklarının arttığı, stearik asit katılan öğütmelere ise numune yoğunluklarının düştüğü görülmektedir. Literatürde yapılan araştırmalarda, numunelere PKA katılmaması sonucunda öğütme kabı ve bilyelerin aşındığı, dolayısıyla tozların kirlenip yoğunluklarının arttığı gözlenmiştir [40]. Stearik asit katılmadan öğütülen numunelerdeki yoğunluk artışının nedeninin bu olabileceği; paslanmaz çelik kabın aşınması nedeniyle, demir tozlarının yüksek yoğunluklu malzemeler (nikel gibi) ile kirlenmiş olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 5.3 : Bilye-toz oranı 10:1 olan, -150 µm başlangıç toz boyutuna sahip, hava ortamında stearik asitli ve stearik asitsiz olarak öğütülmüş numunelerin yoğunlukları.

Numune Adı	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA Süresi (dk.)	Öğütülmemiş Tozun Piknometre Yoğunluğu (g/cm ³)	Öğütülmüş Tozun Piknometre Yoğunluğu (g/cm ³)
S114	3	60	6,99	6,70
S001	-	60	7,86	8,12
S115	3	120	6,99	6,55
S002	-	120	7,86	7,90

Farklı öğütme atmosferlerinde öğütülen tozların helyum gaz piknometresi ile ölçülen yoğunluk değerleri Çizelge 5.4’de verilmiştir. Hava ve argon ortamında öğütülen numunelerde, MA süresi arttıkça yoğunluğun öğütülmemiş toz yoğunluğuna göre azaldığı görülmektedir. Argon altında öğütme süresi 80 dakikaya çıktığında ise numunenin yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, öğütme sırasında kabın aşınmasından dolayı tozun kirlenmiş (nikel gibi yüksek yoğunluklu malzemeler ile) olma ihtimali düşünülmüştür. Ayrıca hava ortamında öğütülen numunelerin yoğunluklarının, argon ortamında öğütülenlere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Hava ortamında öğütülen numunelerin oksitlenip yoğunluklarının düşmüş olabileceği düşünülmüştür.

Çizelge 5.4 : Ağırlıkça %3 stearik asit içeren, -150+106 µm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, farklı atmosferlerde öğütülen numunelerin yoğunlukları.

Numune Adı	Öğütme Atmosferi	MA Süresi (dk.)	Öğütülmemiş Tozun Piknometre Yoğunluğu (g/cm ³)	Öğütülmüş Tozun Piknometre Yoğunluğu (g/cm ³)
S108	Hava	45	6,99	6,56
S103	Hava	60	6,99	6,52
S118	Argon	45	6,99	6,79
S119	Argon	60	6,99	6,80
S120	Argon	70	6,99	6,25
S121	Argon	80	6,99	8,82

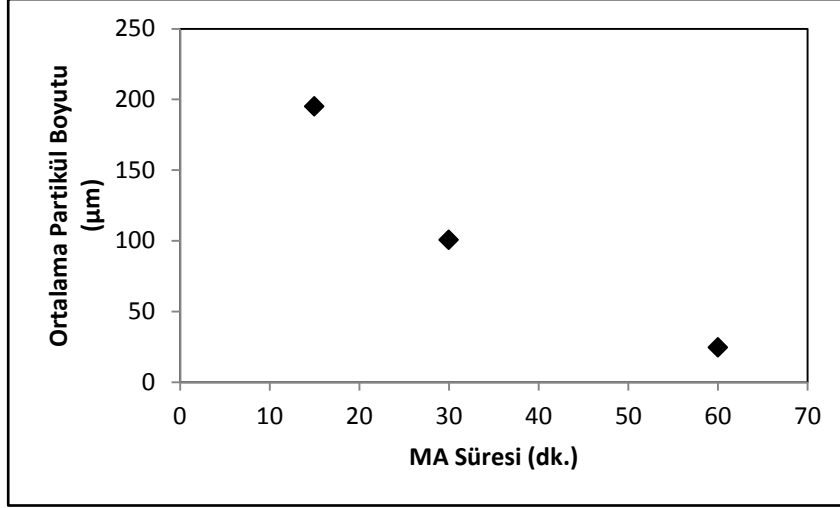
Farklı bilye-toz oranları ile öğütülen numunelerin yoğunluk değerleri helyum gaz piknometresi ile ölçülmüş olup, sonuçları Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5 : -150+106 µm başlangıç toz boyutuna sahip, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, farklı bilye-toz oranları ile argon ortamında 60 dakika öğütülen numunelerin yoğunlukları.

Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	MA Süresi (dk.)	Öğütülmemiş Tozun Piknometre Yoğunluğu (g/cm ³)	Öğütülmüş Tozun Piknometre Yoğunluğu (g/cm ³)
S123	5:1	60	6,99	6,61
S119	10:1	60	6,99	6,80
S124	15:1	60	6,99	6,55

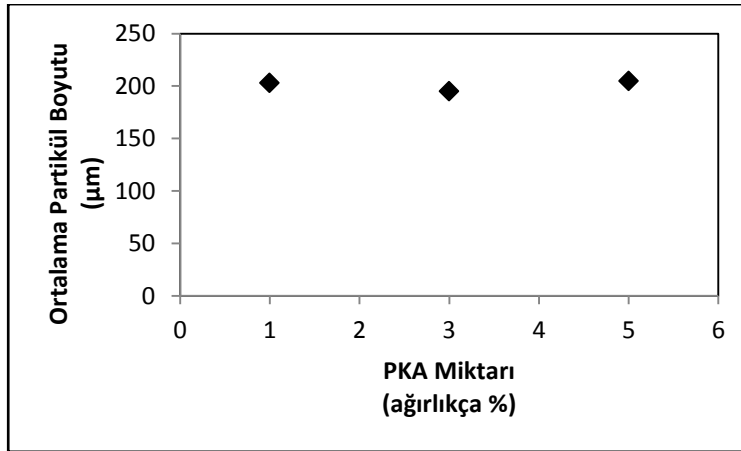
5.2 Partikül Boyut Ölçümü Sonuçları

Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış tozların partikül boyutları ölçülmüş olup, Şekil 5.4’de 15, 30 ve 60 dk. öğütülmüş tozların ortalama partikül boyutları verilmiştir. MA süresi arttıkça, ortalama partikül boyutunun azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.4 : -150+106 μm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, hava ortamında farklı sürelerde öğütülmüş numunelere ait ortalama partikül boyutu değerleri.

Farklı miktarlarda PKA ile öğütülen numunelerin partikül boyutları ölçülmüş olup, Şekil 5.5’de ağırlıkça %1, 3 ve 5 stearik asit katılmış numunelerin (birinci set) ortalama partikül boyutları verilmiştir. Çizelge 5.6’da ise ağırlıkça %3 stearik asit ile 120 dk. öğütülen numunenin ve ağırlıkça %3 stearik asitle 60 dk. öğütüldükten sonra yeniden %3 stearik asit eklenip 60 dk. daha öğütülen numunenin (ikinci set) ortalama partikül boyutları verilmiştir. Aynı sürede öğütülen numunelere başlangıçta katılan stearik asit miktarı arttıkça öğütülen tozların partikül boyutlarının çok fazla değişmediği ve hemen hemen aynı büyüklükte oldukları gözlenmiştir. Öğütme işlemi iki kademe yapıp yeniden stearik asit eklenmesi, elde edilen tozun partikül boyutunu arttırdığı görülmektedir.

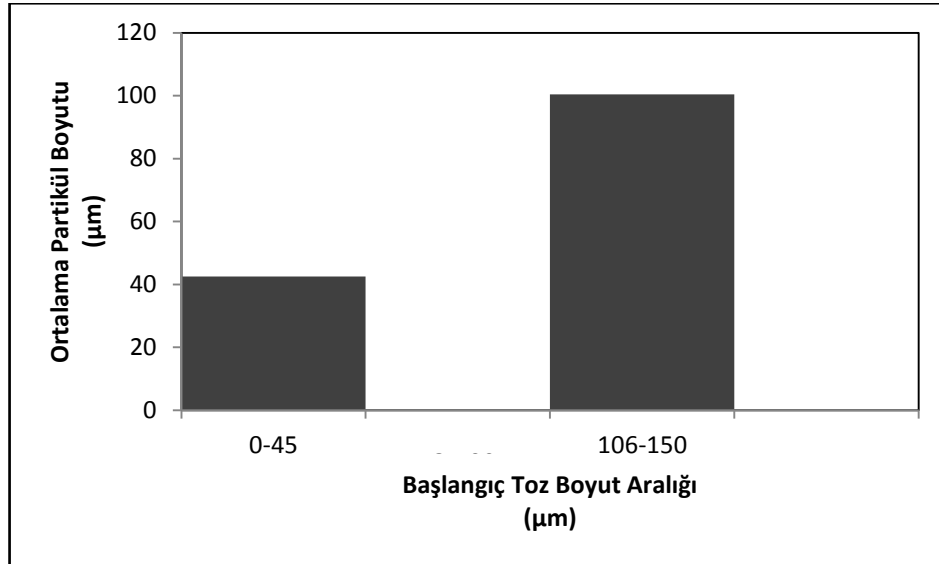


Şekil 5.5 : -150+106 μm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, farklı miktarlarda stearik asit ile hava ortamında 15 dakika öğütülmüş numunelere (birinci set) ait ortalama partikül boyutu değerleri.

Çizelge 5.6: Farklı miktarlarda stearik asit ile hava ortamında öğütülen ikinci setin ortalama partikül boyutları.

Numune Adı	Elek Analizi (μm)	Bilye-Toz Oranı	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA Süresi (dk.)	Ortalama Partikül Boyutu (μm)
S112	-150+106	10:1	3	120	8,68
S113	-150+106	10:1	3+3	60+60	12,03

Başlangıç boyutları farklı olan tozların öğütülmesiyle elde edilen numunelerin partikül boyutları ölçülmüştür. Boyutları -150+106 μm ve -45 μm olan tozların öğütüldüğü numunelerin ortalama partikül boyutu değerleri Şekil 5.6’da verilmiştir. Başlangıç toz boyutu büyüdükçe, numunelerin partikül boyutunun da büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 5.6 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile 30 dakika hava ortamında öğütülmüş, başlangıç toz boyutu farklı numunelerin ortalama partikül boyutları.

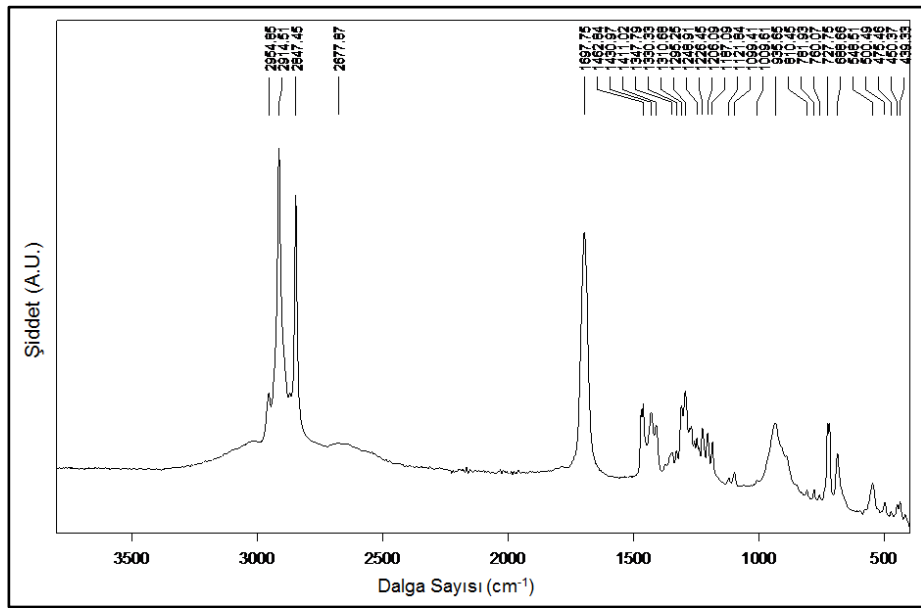
Farklı bilye-toz oranları ile hazırlanmış numunelere ait ortalama partikül boyutu değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir. Bilye-toz oranı arttıkça, öğütme miktarının arttığı ve ortalama partikül boyutunun azaldığı görülmektedir.

Çizelge 5.7 : Farklı bilye-toz oranları ile argon ortamında öğütülmüş numunelerin ortalama partikül boyutu değerleri.

Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Elek Analizi (µm)	PKA Yüzdesi (Ağırlıkça)	MA Süresi (dk.)	Ortalama Partikül Boyutu (µm)
S123	5:1	-150+106	3	60	188,40
S119	10:1	-150+106	3	60	72,89
S124	15:1	-150+106	3	60	10,16

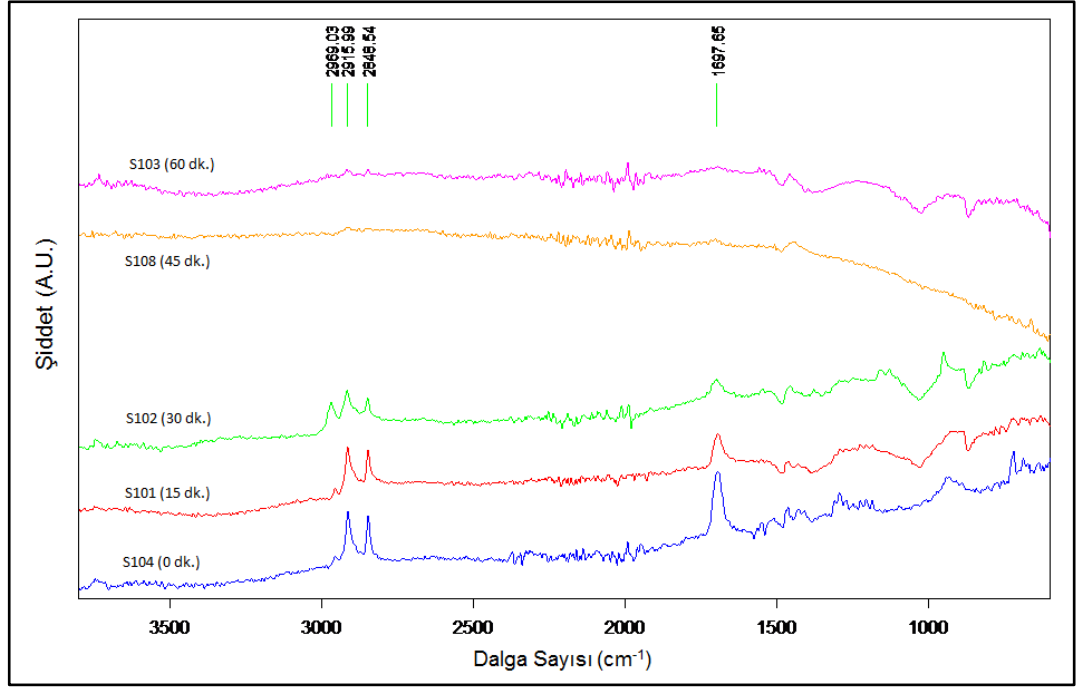
5.3 FT-IR Spektroskopisi Analizi Sonuçları

Numunelerin FT-IR spektroskopisi sonuçları, saf stearik asitin FT-IR spektrumları ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Bu amaçla ilk olarak, saf stearik asitin FT-IR analizi yapılmış ve stearik asitin karakteristik piklerini gösteren spektrum Şekil 5.7’de verilmiştir.



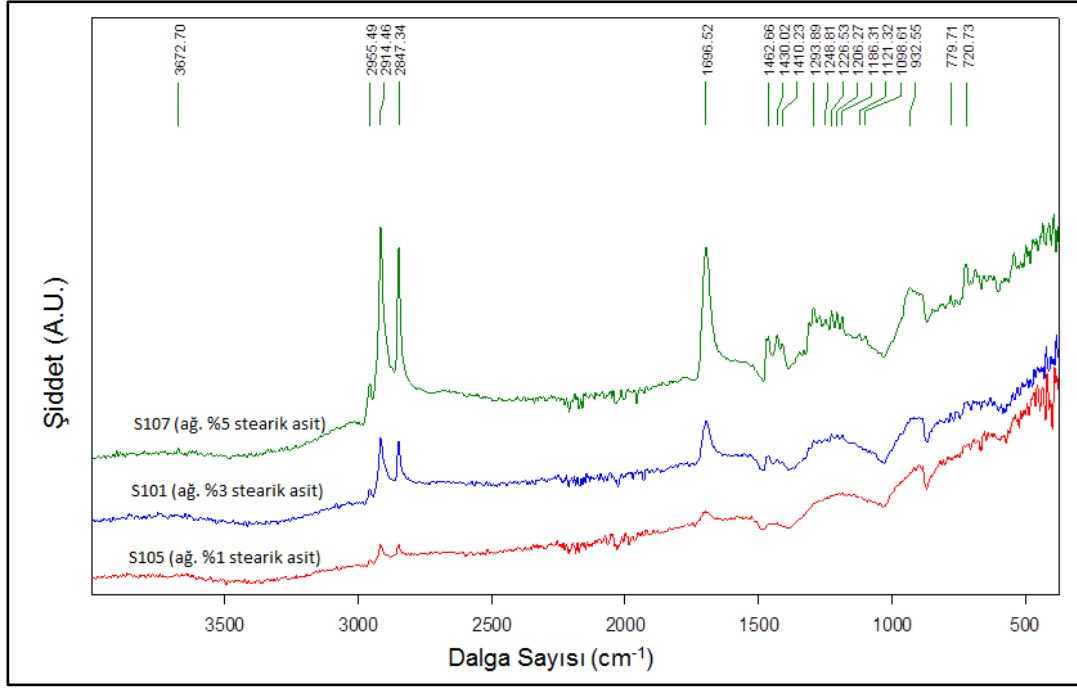
Şekil 5.7 : Stearik asitin FT-IR spektrumu.

Farklı sürelerde (0, 15, 30, 45 ve 60 dk.) hava ortamında öğütülmüş numunelere FT-IR analizi uygulanmış ve MA süresinin stearik asitin karakteristik pikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Farklı sürelerde mekanik alaşımlanmış numunelerin FT-IR analizi sonuçları Şekil 5.8’de verilmiştir. MA süresi arttıkça stearik asitin karakteristik piklerinin boyunun kısaldığı, yayvanlaştığı ve kaydığı, 45’inci dakikadan itibaren ise piklerin hemen hemen kaybolduğu görülmektedir.

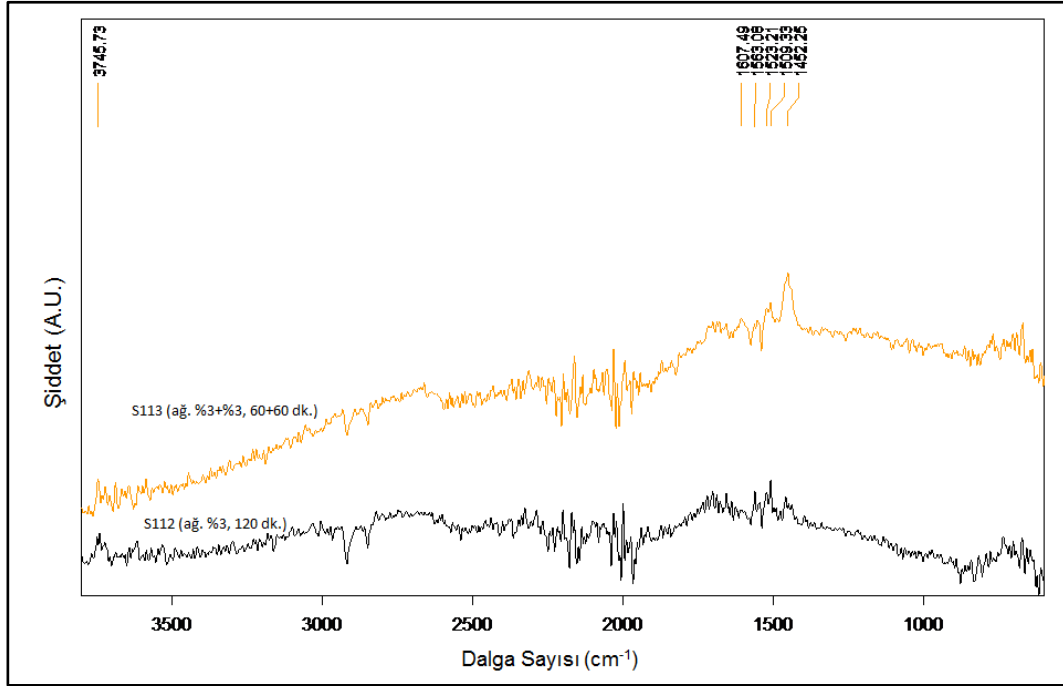


Şekil 5.8 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile farklı sürelerde hava ortamında öğütülmüş numunelerin FT-IR spektrumları.

Farklı miktarlarda PKA eklenen numunelere FT-IR spektroskopisi analizi yapılmıştır ve PKA miktarının stearik asitin karakteristik piklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Şekil 5.9’da ağırlıkça %1, 3 ve 5 stearik asit katılmış numunelerin (birinci set) FT-IR spektrumları, Şekil 5.10’da ise ağırlıkça %3 stearik asit ile 120 dk. öğütülen numunenin ve ağırlıkça %3 stearik asitle 60 dk. öğütüldükten sonra yeniden %3 stearik asit eklenip 60 dk. daha öğütülen numunenin (ikinci set) FT-IR spektrumları verilmiştir. Aynı sürede öğütülen numunelere başlangıçta katılan stearik asit miktarı arttıkça stearik asitin karakteristik piklerinin şiddetinin arttığı, görülmektedir. Öğütme işlemi iki kademede yapıp yeniden stearik asit eklenmesi sonucunda stearik asitin 1400 cm^{-1} ’lerdeki pikinin görüldüğü, diğerlerinin ise hemen hemen yok olduğu, yeniden stearik asit eklenmeyen numunede ise tüm karakteristik piklerin neredeyse yok olduğu görülmektedir.



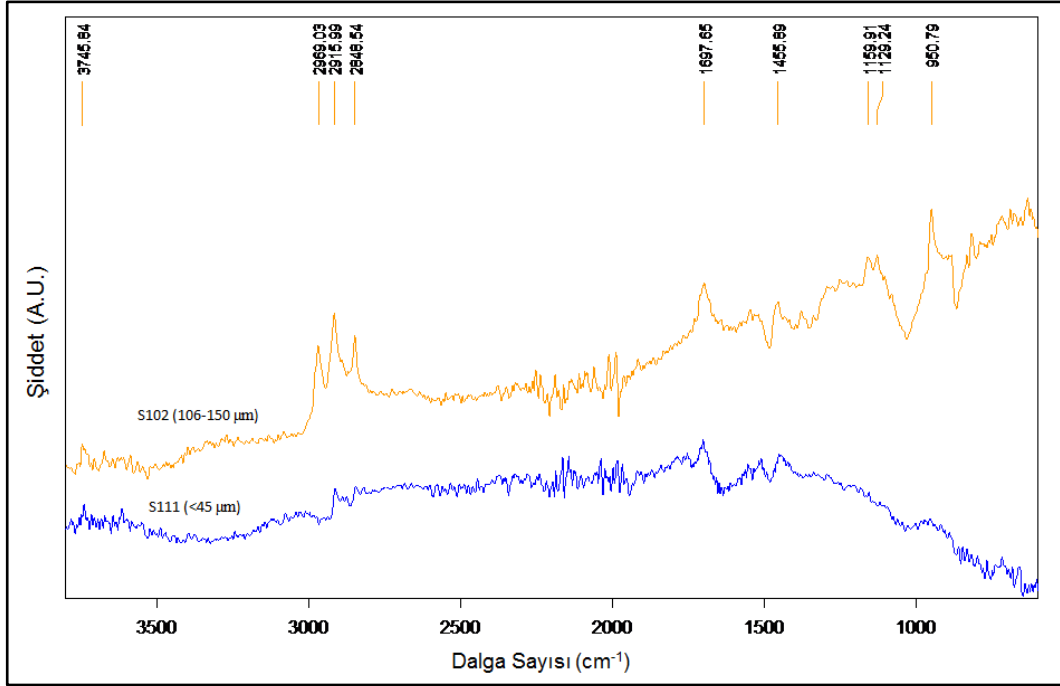
Şekil 5.9 : Farklı miktarlarda stearik asit ile hava ortamında 15 dakika öğütülen birinci setin FT-IR spektrumları.



Şekil 5.10 : Farklı miktarlarda stearik asit ile hava ortamında 120 dakika öğütülen ikinci setin FT-IR spektrumları.

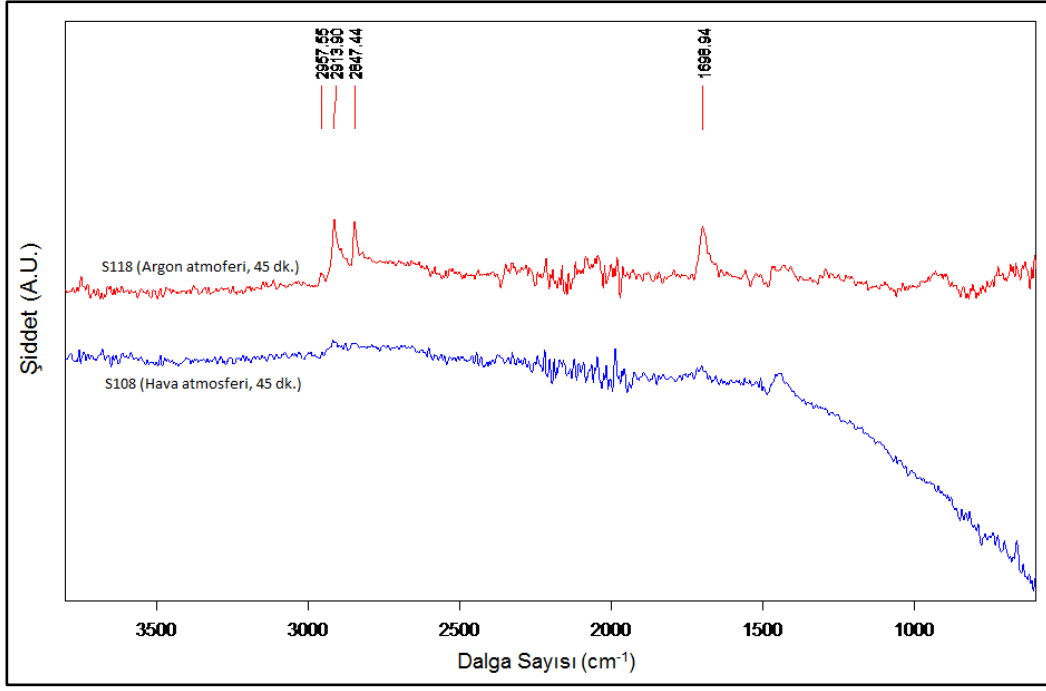
Başlangıç toz boyutu farklı olan ($-150+106 \mu\text{m}$ - $45 \mu\text{m}$) tozların öğütülmesiyle elde edilen numuneler FT-IR spektroskopisi ile analiz edilmiş ve toz boyutunun stearik asitin karakteristik pikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 5.11’de başlangıç

toz boyutu farklı numunelerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Başlangıç toz boyutu küçüldükçe stearik asitin piklerinin kaydığı, kısaldığı ve yayvanlaştığı görülmektedir.

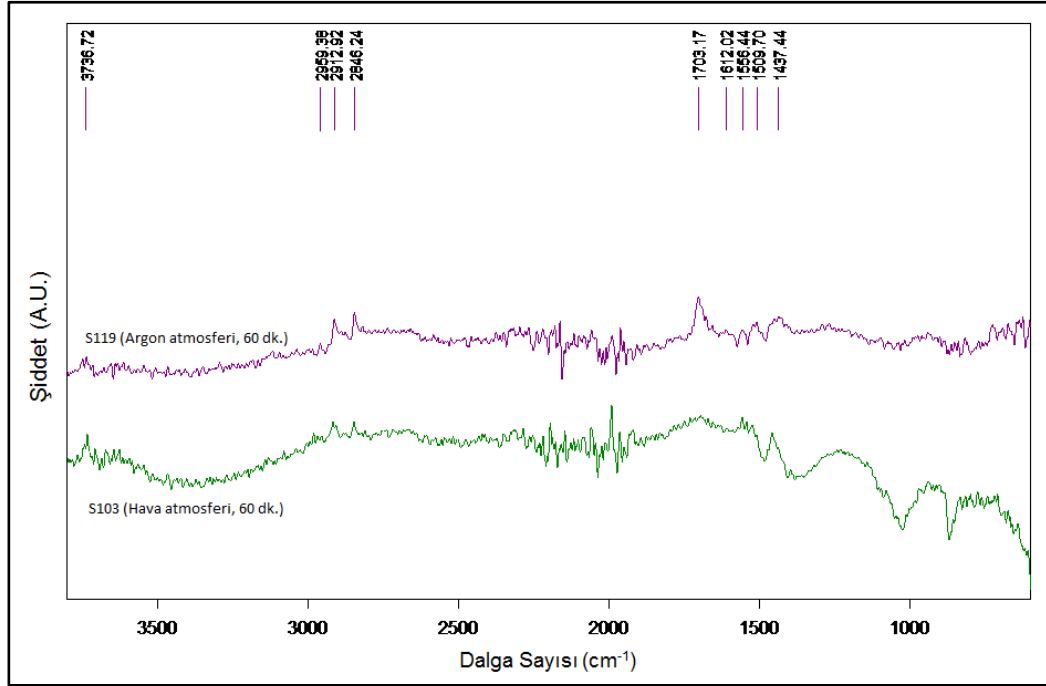


Şekil 5.11 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye toz oranı ile hava ortamında 30 dakika öğütülmüş, başlangıç toz boyutu farklı numunelerin FT-IR spektrumları.

Farklı atmosferler öğütülen numunelere FT-IR spektroskopisi analizi yapılmış ve öğütme atmosferinin stearik asitin karakteristik pikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 5.12’de hava ve argon ortamında 45’er dakika öğütülen numunelerin (birinci set), Şekil 5.13’de ise hava ve argon ortamında 60’ar dakika öğütülen numunelerin (ikinci set) FT-IR spektrumları verilmiştir. Argon atmosferinde öğütülen numunelerdeki stearik asit piklerinin, hava ortamında öğütülen numunelerdekilere göre daha şiddetli ve daha belirgin olduğu görülmektedir.



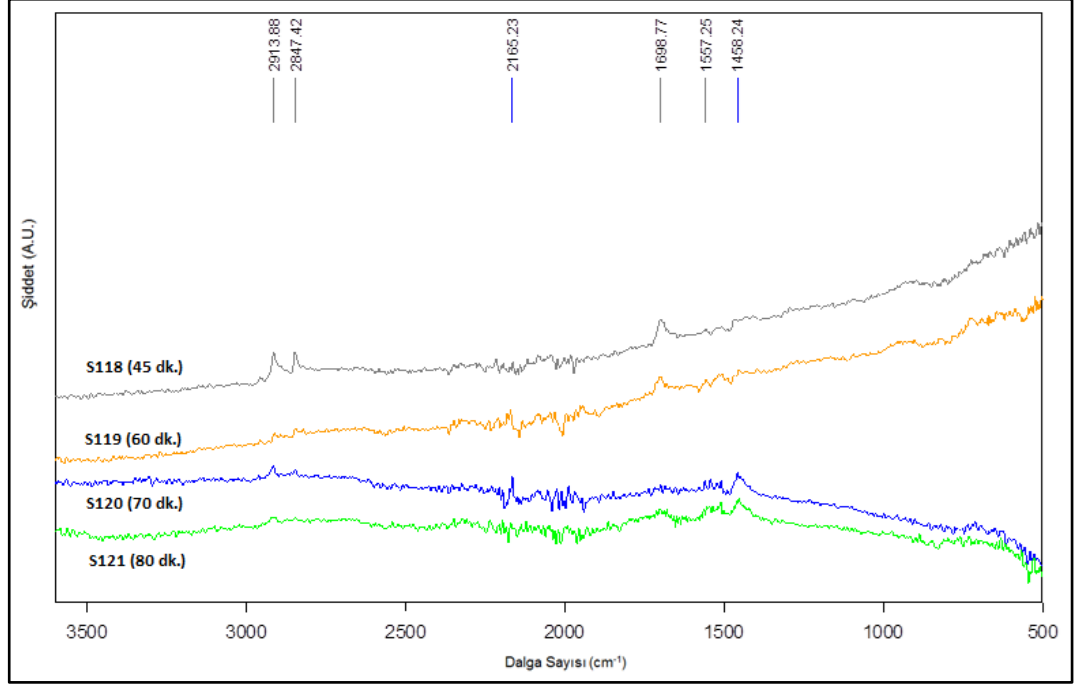
Şekil 5.12 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile farklı atmosferlerde 45 dakika öğütülen birinci setin FT-IR spektrumları.



Şekil 5.13 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile farklı atmosferlerde 60 dakika öğütülen ikinci setin FT-IR spektrumları.

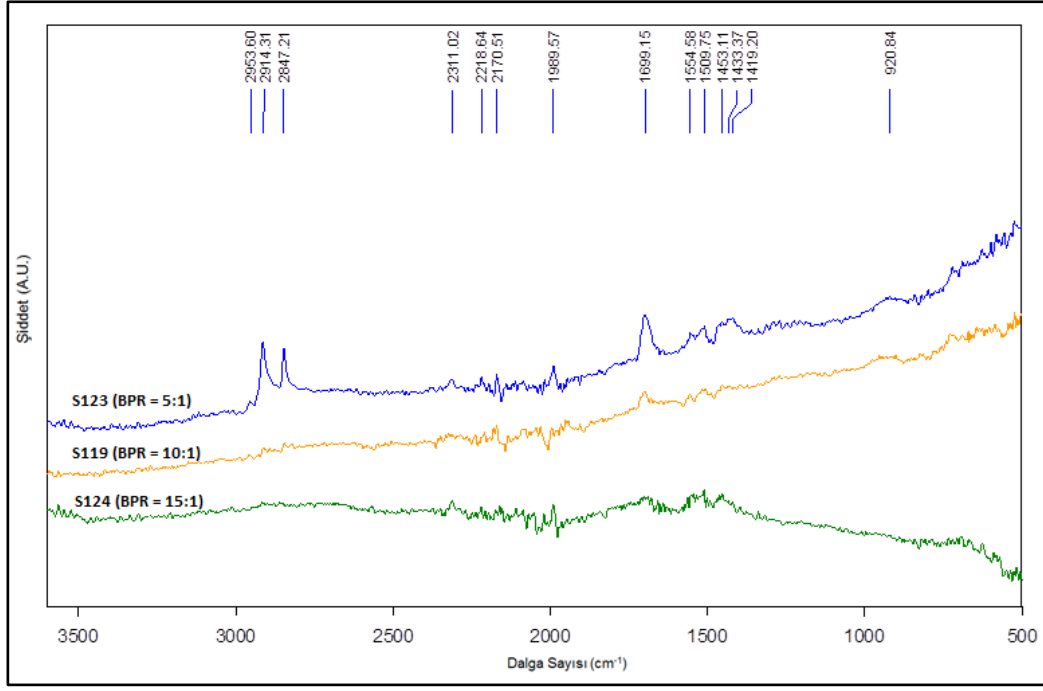
Farklı sürelerde (45, 60, 70 ve 80 dk.) argon atmosferinde öğütülmüş numunelere FT-IR analizi uygulanmış ve MA süresinin stearik asitin karakteristik pikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir (Şekil 5.14). MA süresi arttıkça stearik asitin karakteristik piklerinin boyunun kısaldığı, yayvanlaştığı ve kaydığı, 80'inci

dakikadan itibaren ise piklerin hemen hemen kaybolduğu görülmektedir. Şekil 5.8 ile Şekil 5.14 karşılaştırıldığında, hava ortamında öğütülen numunelerde 45’inci dakikadan itibaren stearik asit pikleri hemen hemen yok oluyorken, argon ortamında öğütülen numunelerde ise 80’inci dakikaya kadar bu pikler görülebilmektedir.



Şekil 5.14 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranıyla, farklı sürelerde argon ortamında öğütülmüş numunelerin FT-IR spektrumları.

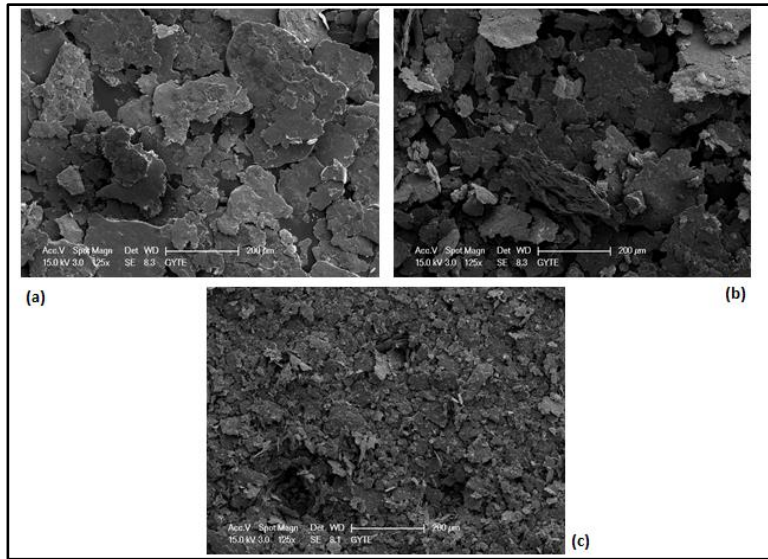
Farklı bilye-toz oranları ile öğütülen numuneler FT-IR spektroskopisi ile analiz edilmiş ve bilye-toz oranının stearik asitin karakteristik pikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Şekil 5.15’de farklı bilye-toz oranları ile hazırlanan numunelerin FT-IR spektrumları verilmiştir. Bilye-toz oranı büyüdükçe stearik asitin piklerinin şiddetinin azaldığı, kaydığı ve yayvanlaştığı görülmektedir.



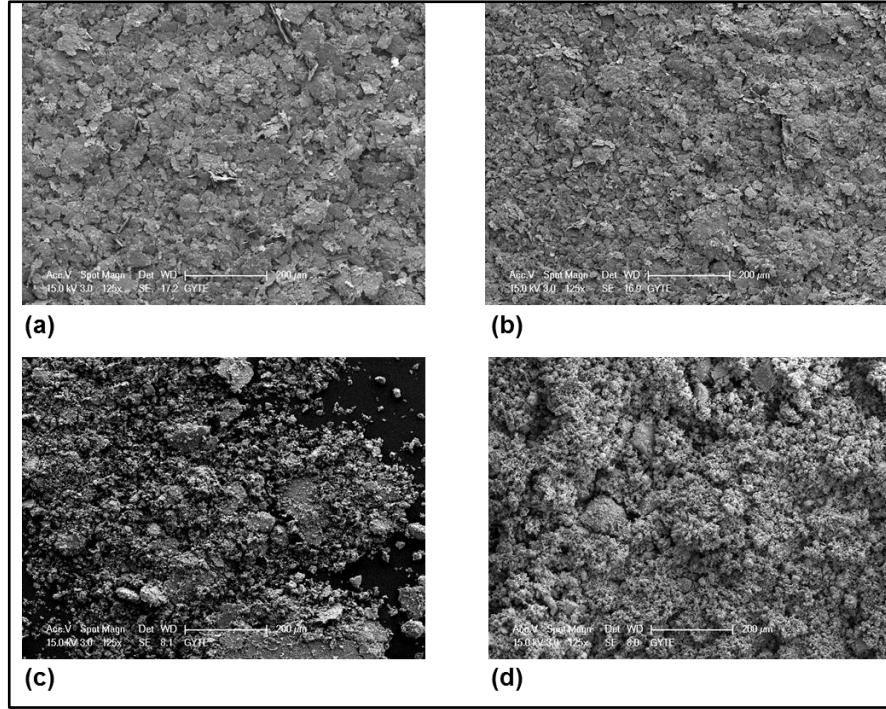
Şekil 5.15 : Ağırlıkça %3 stearik asit ve farklı bilye-toz oranlarıyla argon ortamında 60 dakika öğütülen numunelerin FT-IR spektrumları.

5.4 Mikroyapısal İncelemeler

Farklı sürelerde, hava ortamında MA uygulanmış numuneler taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiş ve sonuçları Şekil 5.16 ve 5.17’de verilmiştir. MA süresi arttıkça lamelli yapı oluşumu ve tozların üst üste dizilimi SEM görüntülerinde görülmektedir.

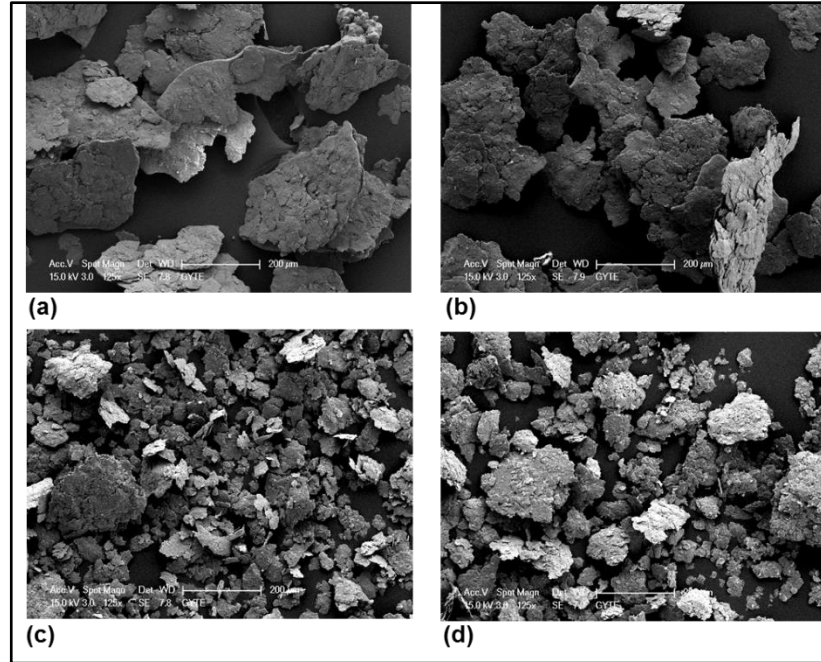


Şekil 5.16 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, ağırlıkça % 3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile (a) 15 dk., (b) 30dk. ve (c) 60 dk. hava ortamında öğütülmüş numunelerin SEM görüntüleri.



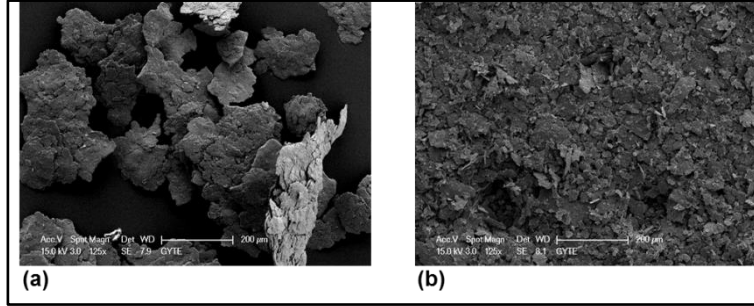
Şekil 5.17 : Başlangıç toz boyutu -150 µm olan, ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile (a) 60 dk., (b) 120dk., (c) 240 dk. ve (d) 480 dk. hava ortamında öğütülmüş numunelerin SEM görüntüleri.

Farklı sürelerde, argon atmosferinde MA uygulanmış numuneler SEM ile analiz edilmiş ve sonuçları Şekil 5.18’de verilmiştir. MA süresi arttıkça partikül boyutunun azaldığı SEM görüntülerinde de görülmektedir.



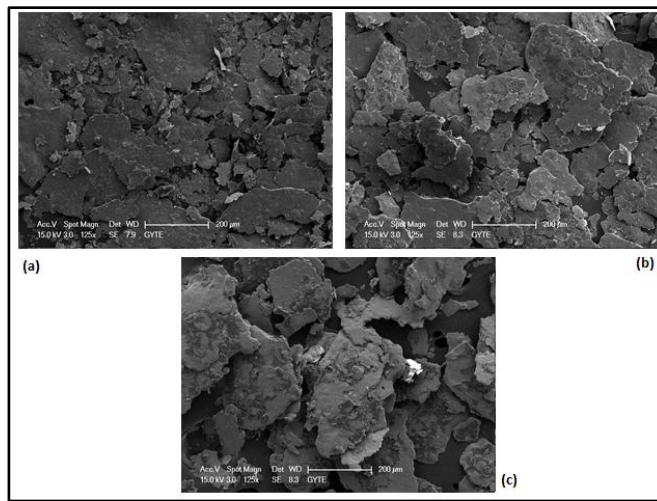
Şekil 5.18 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile (a) 45 dk., (b) 60dk., (c) 70 dk. ve (d) 80 dk. argon ortamında öğütülmüş numunelerin SEM görüntüleri.

Hava ve argon atmosferlerinde 60'ar dakika öğütülmüş numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.19'da verilmiştir. Hava ortamında öğütülen numunelerin ortalama partikül boyutunun, argon ortamında öğütülen numunelerinkine göre daha küçük olduğu SEM görüntülerinde de görülmektedir.

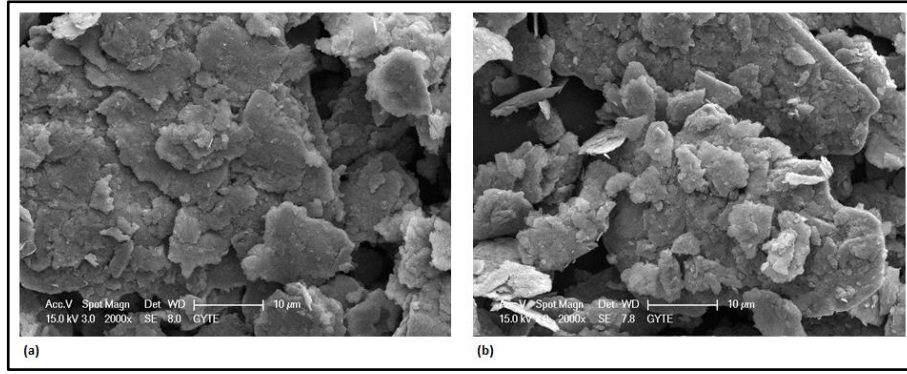


Şekil 5.19 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile (a) 60 dk. argon ortamında, (b) 60dk. hava ortamında öğütülmüş numunelerin SEM görüntüleri.

Farklı miktarlarda stearik asit eklenerek öğütülen numuneler SEM ile analiz edilmiş olup, Şekil 5.20'de ağırlıkça %1, 3 ve 5 stearik asit katılmış numunelerin (birinci set) SEM görüntüleri, Şekil 5.21'de ise ağırlıkça %3 stearik asit ile 120 dk. öğütülen numunenin ve ağırlıkça %3 stearik asitle 60 dk. öğütüldükten sonra yeniden %3 stearik asit eklenip 60 dk. daha öğütülen numunenin (ikinci set) SEM görüntüleri verilmiştir. Aynı sürede öğütülen numunelere başlangıçta katılan stearik asit miktarı arttıkça partikül boyutunun önce azaldığı, daha sonra ise arttığı SEM görüntülerinde de görülmektedir. Ayrıca artan stearik asit miktarı ile tozlarda lamelli yapı oluşumunun ve üst üste gelmenin arttığı görülmektedir.

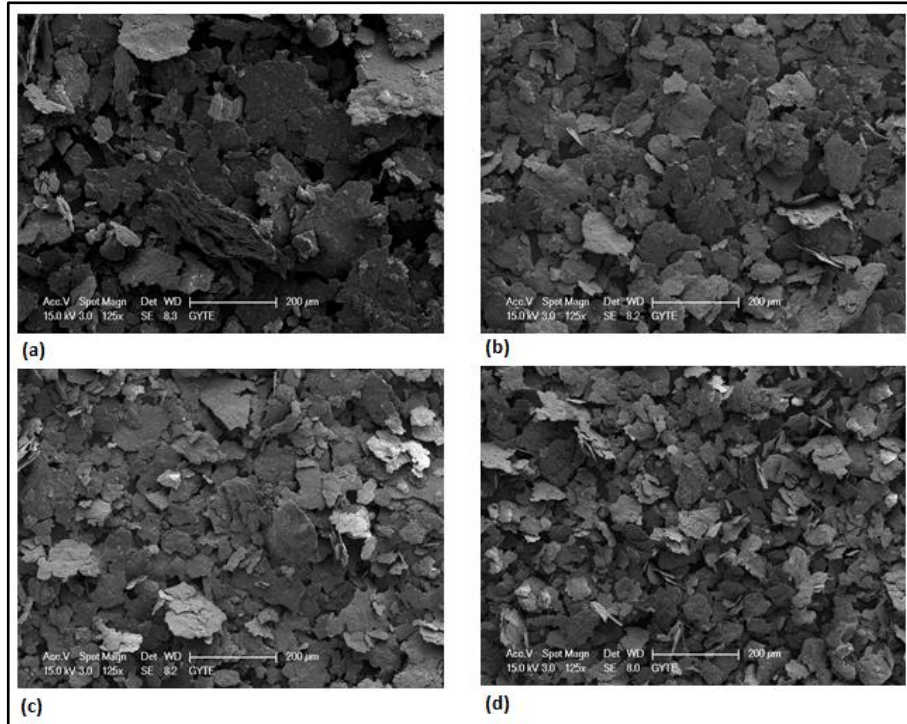


Şekil 5.20 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, 10:1 bilye-toz oranı ile (a) ağırlıkça %1, (b) ağırlıkça %3 ve (c) ağırlıkça %5 stearik asit eklenerek hava ortamında 15 dakika öğütülen numunelerin SEM görüntüleri.



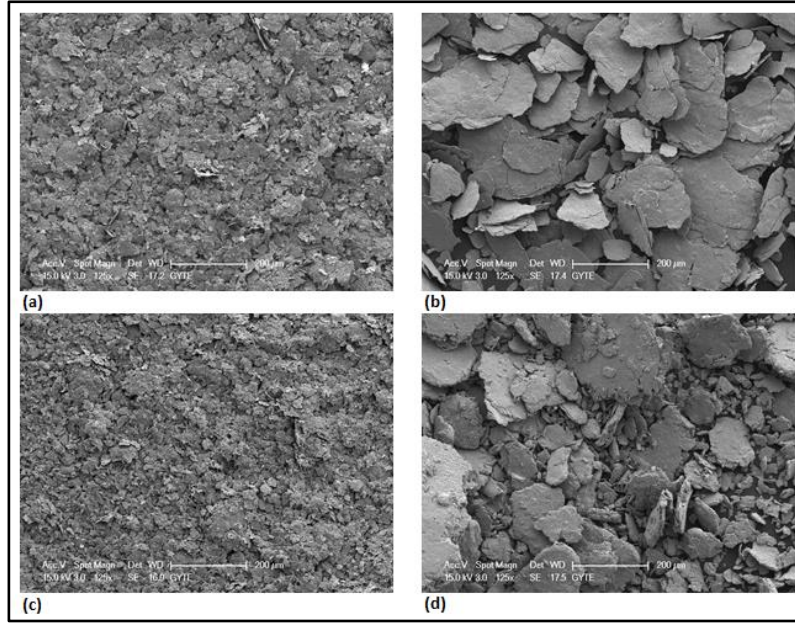
Şekil 5.21 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, 10:1 bilye-toz oranı ile (a) ağ. %3, (b) ağ. %3+%3 stearik asit eklenerek hava ortamında 120 dk. öğütülen numunelerin SEM görüntüleri.

Farklı başlangıç toz boyutuna sahip numunelerin öğütülmesiyle elde edilen numuneler taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.22’de verilmiştir. Başlangıç toz boyutu küçüldükçe öğütülen tozların boyutunun da küçüldüğü SEM görüntülerinde de görülmektedir.



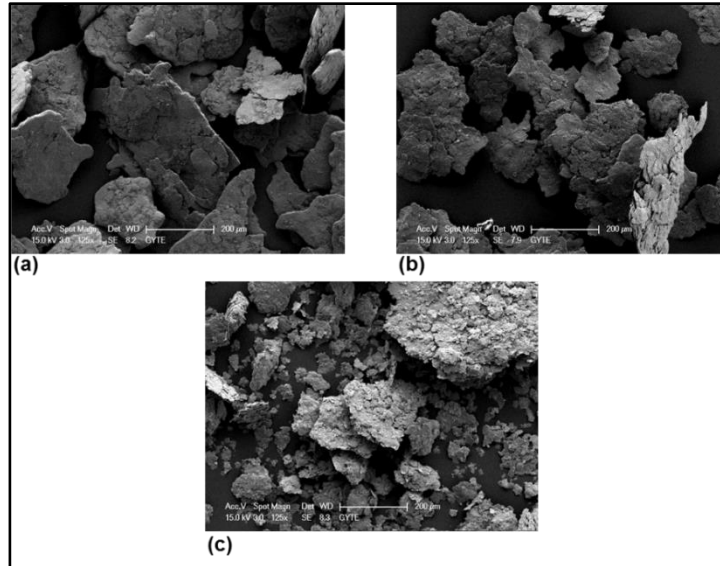
Şekil 5.22 : (a) -150+106 µm, (b) -106+63 µm, (c) -63+45 µm, (d) -45 µm başlangıç toz boyutuna sahip, ağırlıkça %3 stearik asit ve 10:1 bilye-toz oranı ile hava ortamında 30 dakika öğütülen numunelerin SEM görüntüleri.

PKA’lı ve PKA’sız öğütülen tozlara ait SEM görüntüleri Şekil 5.23’de verilmiştir. Stearik asit katılarak öğütülen numunelerin tane boyutlarının, stearik asit katılmadan öğütülen numunelerinkine göre daha küçük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.23 : Başlangıç toz boyutları -150 µm olan, (a) Stearik asitli 60 dk., (b) stearik asitsiz 60 dk., (c) stearik asitli 120 dk. ve (d) stearik asitsiz 120 dk. hava ortamında öğütülen numunelerin SEM görüntüleri.

Farklı bilye-toz oranları ile öğütülen numuneler taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.24’de verilmiştir. Bilye-toz oranı arttıkça öğütülen tozların boyutunun küçüldüğü SEM görüntülerinde görülmektedir.



Şekil 5.24 : Başlangıç toz boyutu -150+106 µm olan, ağırlıkça %3 stearik asit ve (a) 5:1, (b) 10:1 ve (c) 15:1 bilye-toz oranları ile argon ortamında 60 dakika öğütülen numunelerin SEM görüntüleri.

5.5 Karbon Analizi

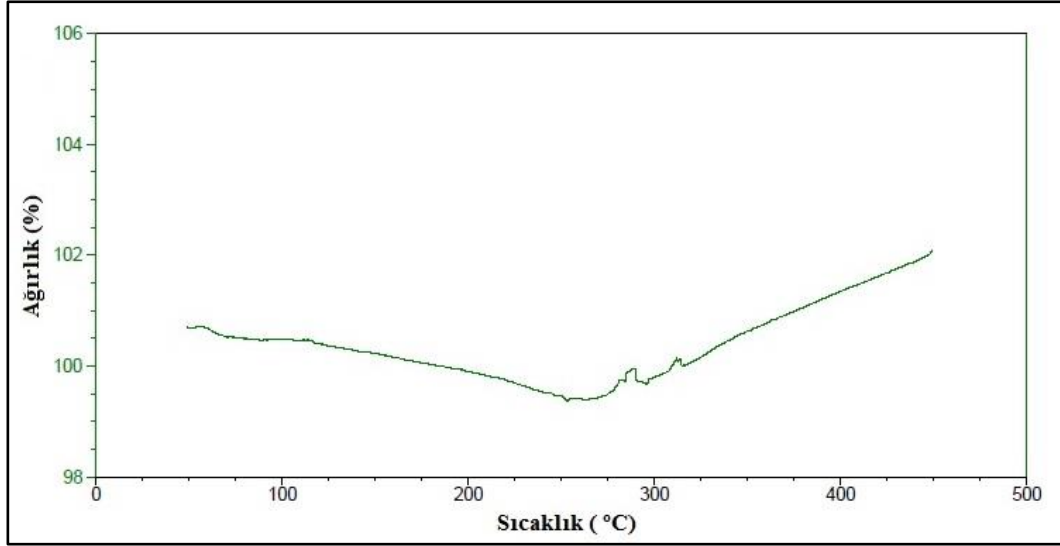
Öğütülmüş numunelerin karbon analizleri sonucu elde edilen değerler Çizelge 5.8’de verilmiştir. Numunelerin karbon içeriklerindeki azalmanın, stearik asitin kimyasal yapısının bozulmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Kimyasal yapısı bozulan stearik asit nedeniyle yapıya giren karbon atomları ile oksijen atomlarının reaksiyona girdiği ve bu nedenle karbon miktarının aynı kalmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.8 : Öğütülmüş numunelerin karbon içerikleri.

Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Elek Analizi (µm)	SA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA süresi (dk.)	Öğütme Atmosferi	Numunedeki % C (Karbon) Miktarı	Eklenen SA'deki % C Miktarı
S101	10:1	-150+106	3	15	Hava	2,0061	2,28
S102	10:1	-150+106	3	30	Hava	1,9154	2,28
S103	10:1	-150+106	3	60	Hava	2,0970	2,28
S111	10:1	-45	3	30	Hava	2,1595	2,28
S112	10:1	-150+106	3	120	Hava	2,1311	2,28
S113	10:1	-150+106	3 + 3	60 + 60	Hava	4,2922	4,56
S115	10:1	-150	3	120	Hava	2,1351	2,28
S116	10:1	-150	3	240	Hava	1,9476	2,28
S117	10:1	-150	3	480	Hava	1,8616	2,28
S123	5:1	-150+106	3	60	Argon	2,1540	2,28
S119	10:1	-150+106	3	60	Argon	2,1904	2,28
S124	15:1	-150+106	3	60	Argon	2,0846	2,28

5.6 Termal Analiz Sonuçları

Ağırlıkça %3 stearik asit içeren ve 60 dakika hava ortamında öğütülen numuneye (S114) ait DSC-TGA grafiği Şekil 5.25’de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi, numunenin sıcaklığı stearik asitin buharlaşma noktasına (yaklaşık olarak 350 °C) yaklaştıkça ağırlık azalmakta, ancak artan sıcaklıklarda oksitlenme miktarı arttığından ağırlık artmaya başlamaktadır.



Şekil 5.25 : Ağırlıkça %3 stearik asit içeren ve 60 dakika havada öğütülen numuneye ait DSC-TGA grafiği.

Preslenmiş numunelere iki set halinde uygulanan ısıtılma işleminin sonuçları Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.10’da verilmiştir.

Çizelge 5.9 : 3 °C/dakika ısıtma hızı ile 500 °C’ye ısıtılmış ve 500 °C’de 2 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuş birinci setin ağırlık değişimleri.

Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Elek Analizi (µm)	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA süresi (dk.)	Öğütme Atmosferi	Ağırlık Değişimi (%)
S104	10:1	-150+106	3	0	Hava	-1,43
S101	10:1	-150+106	3	15	Hava	- 1,01
S102	10:1	-150+106	3	30	Hava	- 0,31
S103	10:1	-150+106	3	60	Hava	+ 0,47
S114	10:1	-150	3	60	Hava	+ 0,20
S115	10:1	-150	3	120	Hava	+ 2,09

Çizelge 5.9’deki S104 kodlu numuneye bakıldığında, başlangıçta %3 stearik asit içeren ve hiç öğütülmemiş numunedeki kütle kaybının %1,43 olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin, ısıtılma işlemi sırasında, stearik asit uzaklaştırılırken, aynı zamanda numunelerin oksitlenme ve kirlenmeden dolayı ağırlıklarında bir artışın da olduğu, dolayısıyla S104 kodlu numunede ağırlıkça %3’lük bir azalma beklerken daha az bir

azalmanın olduğu düşünülmektedir. Çizelge 5.9 incelendiğinde, MA süresi arttıkça (S104, S101, S102, S103) numunelerdeki ağırlık kaybının azaldığı, hatta 60 ve 120 dakika öğütülmüş numunelerde kütle artışı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla MA süresi arttıkça, numunelerin içerdikleri stearik asit miktarının azaldığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.10 : 3 °C/dakika ısıtma hızı ile 250 °C'ye ısıtılmış ve 250 °C'de 3 saat bekletilip oda sıcaklığına soğutulmuş ikinci setin ağırlık değişimleri.

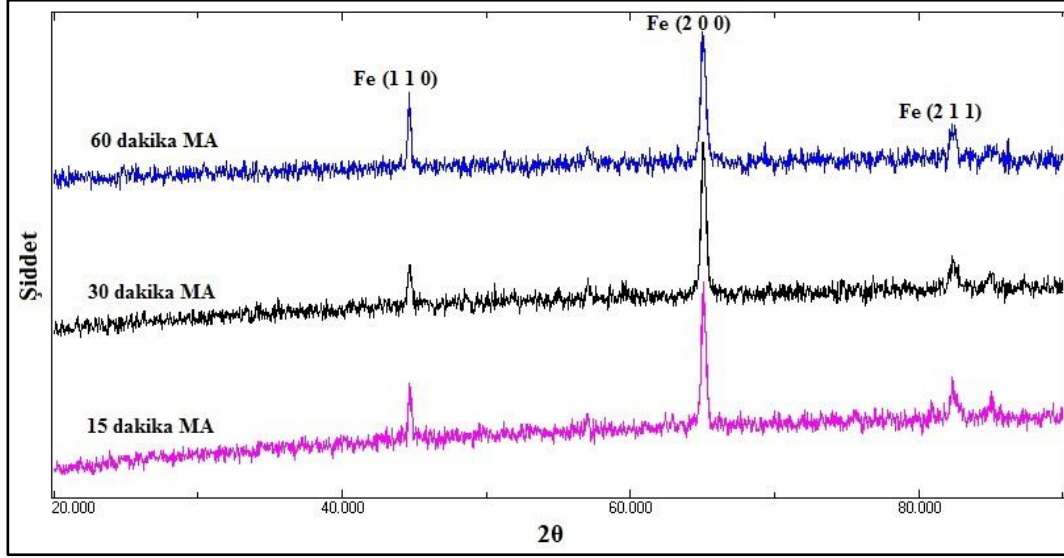
Numune Adı	Bilye-Toz Oranı	Elek Analizi (µm)	PKA Yüzdesi (ağırlıkça)	MA süresi (dk.)	Öğütme Atmosferi	Ağırlık Değişimi (%)
S104	10:1	-150+106	3	0	Hava	-2,57
S101	10:1	-150+106	3	15	Hava	- 1,14
S102	10:1	-150+106	3	30	Hava	- 0,60
S103	10:1	-150+106	3	60	Hava	- 0,15
S112	10:1	-150+106	3	120	Hava	+ 0,1
S113	10:1	-150+106	3+3	60+60	Hava	- 0,45
S123	5:1	-150+106	3	60	Argon	-1,02
S119	10:1	-150+106	3	60	Argon	- 0,77
S124	15:1	-150+106	3	60	Argon	+ 0,14

Çizelge 5.10 incelendiğinde, MA süresi arttıkça ve bilye-toz oranı arttıkça ağırlık kaybının azaldığı görülmektedir. Dolayısıyla stearik asitin kimyasal yapısının artan deformasyon ile bozulduğu ve yapıya karbon olarak girdiği düşünülmektedir. Ayrıca bilye-toz oranı arttıkça daha ince tozlar elde edilmekte (Çizelge 5.7 ve Şekil 5.24) ve tozların oksitlenme ihtimali arttığından ağırlık artışı gözlenmektedir. Bu durumu numunelere ait FT-IR pikleri de desteklemekte ve artan MA süresi ile artan bilye-toz oranı sonucunda stearik asite ait piklerin şiddetinin azaldığı görülmektedir (Şekil 8 ve Şekil 15).

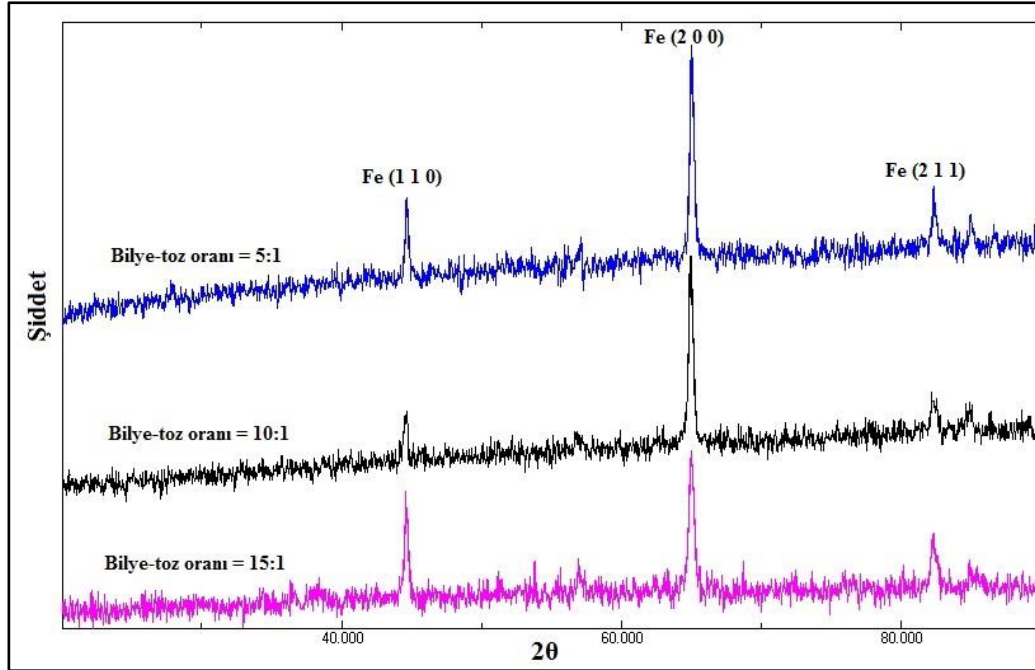
5.7 XRD Analizi Sonuçları

Farklı sürelerde, farklı bilye-toz oranları ile ve farklı stearik asit miktarları ile öğütülmüş numunelere ait XRD analizi grafikleri Şekil 5.26, Şekil 5.27 ve Şekil 5.28'de verilmiştir. Artan stearik asit miktarı, artan MA süresi ve artan bilye-toz

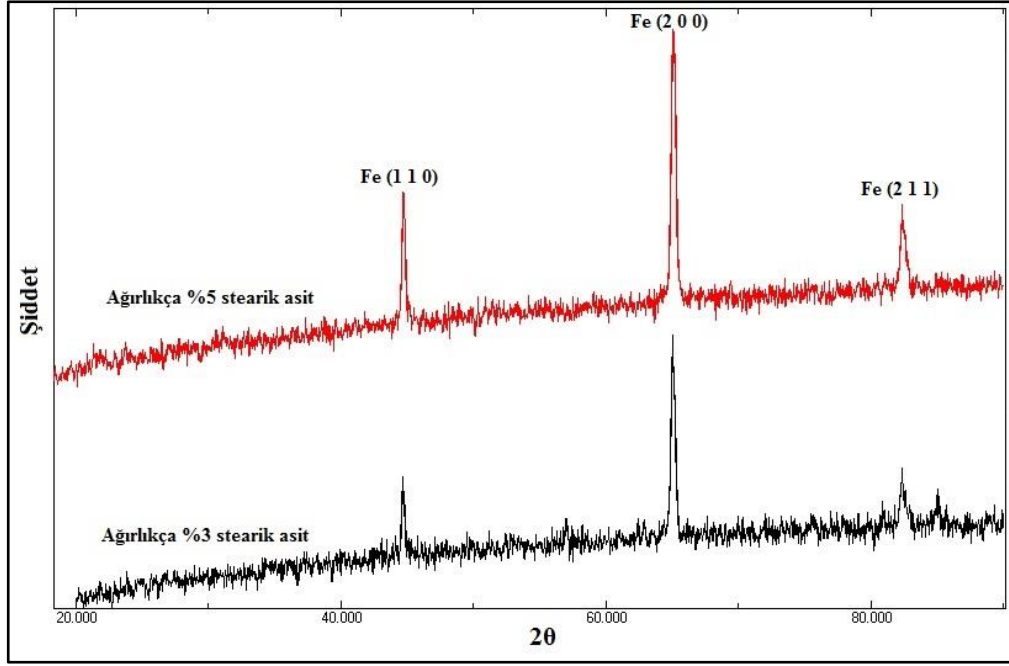
oranları ile herhangi bir faz dönüşümünün olmadığı XRD grafiklerinde görülmektedir.



Şekil 5.26 : -150+106 μm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, hava ortamında farklı sürelerde öğütülmüş numunelere (S101, S102 ve S103) ait XRD grafikleri.



Şekil 5.27 : -150+106 μm başlangıç toz boyutuna sahip, ağırlıkça %3 stearik asit içeren, farklı bilye-toz oranları ile argon ortamında 60 dakika öğütülmüş numunelere (S123, S119 ve S124) ait XRD grafikleri.



Şekil 5.28 : -150+106 μm başlangıç toz boyutuna sahip, bilye-toz oranı 10:1 olan, farklı stearik asit miktarları ile hava ortamında 15 dakika öğütülmüş numunelere (S101 ve S107) ait XRD grafikleri.

Yapılan bu deneysel çalışmalardan sonra, PKA olarak eklenen stearik asitin, artan MA süreleri, bilye-toz oranları ve azalan başlangıç toz boyutları ile kademeli olarak etkinliğini kaybettiği görülmektedir. Numunelere yapılan karbon analizleri, FT-IR incelemeleri ve termal analizler de bu durumu doğrulamaktadırlar. XRD analizlerinde de herhangi bir dikkat çeken faz dönüşümünün olmadığı görülmektedir. Stearik asitten yola çıkılarak, MA işlemleri sırasında eklenen PKA'ların, artan deformasyon miktarı ile yapılarının bozulduğu ve etkinliklerini kaybettikleri söylenebilir. Ayrıca kullanılan öğütme atmosferinin de PKA'lar üzerinde önemli bir etkisinin olduğu görülmüş olup, hava ortamında öğütülen numunelerdeki stearik asitin etkinliğinin, argon ortamında öğütülen numunelerdekine göre daha kısa süreli öğütmelerde kaybolduğu belirlenmiştir. Başarılı bir MA işleminin gerçekleştirilebilmesi için bu sonuçlar göz önünde bulundurulmalı ve optimum koşullar belirlenerek çalışılmalıdır.

6. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

Artan MA sürelerinde, deformasyon miktarının artması nedeniyle PKA olarak eklenen stearik asitin yapısının bozulduğu ve etkinliğinin azaldığı belirlenmiştir.

Başlangıç toz boyutu azaldıkça, stearik asitin etkinliğini daha çabuk kaybettiği gözlenmiştir. Bunun nedeninin, toz boyutu azaldıkça yüzey alanının büyümesi ve stearik asitin tozlar ile daha çok etkileşime girmesi olarak düşünülmüştür. İnce tozlarda yoğunluklardaki düşüş göreceli olarak daha fazla olmuştur. Çünkü ince tozlar ile MA yapıldığında, tozların oksitlenme olasılığı artmakta ve oksitlenen demir tozunun da yoğunluğu daha düşük olmaktadır.

Stearik asit katılarak ve katılmadan yapılan çalışmalar sonucunda, stearik asit eklendiğinde daha ince tozların üretilbildiği tespit edilmiştir. Stearik asitin, tozların yüzey gerilimini düşürücü ve soğuk kaynaklanma eğilimini azaltıcı etkisinden dolayı bu sonuca varıldığı düşünülmüştür. Elde edilmesi istenilen tozların boyutu göz önünde bulundurularak PKA kullanılıp kullanılmayacağına ve kullanılacaksa ne oranda kullanılacağına karar verilmelidir. Ayrıca stearik asit kullanılmadığında daha yüksek yoğunluklu numuneler elde edilmiştir.

Farklı atmosferlerde öğütülen numuneler incelenmiş ve öğütme atmosferinin PKA etkinliğini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Hava ortamında öğütülen numunelerdeki stearik asit etkinliğinin daha kısa süreli öğütmelerde kaybolduğu, argon ortamında öğütülen numunelerde ise stearik asit etkinliğinin daha uzun sürdüğü belirlenmiştir. Ayrıca hava ortamında öğütülen numunelerin yoğunlukları, argon ortamında öğütülenlere göre daha düşük bulunmuştur. Hava ortamında tozların oksitlenmiş olabileceği ve bu nedenle daha düşük yoğunluklu numunelerin elde edildiği düşünülmüştür.

Farklı bilye-toz oranı ile öğütülen numunelerde, artan bilye-toz oranı ile deformasyon miktarının arttığı ve stearik asitin etkinliğini kaybettiği gözlenmiştir. Dolayısıyla bilye-toz oranının PKA'lar üzerinde önemli bir etkisinin olduğu anlaşılmıştır.

Bu sonuçlar neticesinde, stearik asitin Fe tozunun MA sürecinde zamanla yapısının bozulduğu ve etkinliğini kaybettiği gözlenmiştir. MA işleminde tozlara karıştırılması gereken PKA; MA süresi, bilye-toz oranı, öğütme atmosferi ve başlangıç toz boyutu gibi değişkenlerin bir fonksiyonudur ve çalışılacak sisteme göre optimize edilmelidir. Proses değişkenlerinin PKA'lar üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için bu konuda yapılan çalışmalar arttırılmalı ve detaylandırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **German, R.M.** (1984). *Powder Metallurgy Science*. Princeton, New Jersey.
- [2] **Upadhyaya, G.S.** (1997). *Powder Metallurgy Technology*. Cambridge International Science Publishing, England.
- [3] **Lawley, A.** (1992). *Atomization: The Production of Metal Powders*. Metal Powder Industries Federation.
- [4] **Angelo, P.C. ve Subramanian R.** (2008). *Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*. PHI Learning, New Delhi.
- [5] **Newkirk, J.W. and Kosher, R.A.** (2004). Designing with Powder Metallurgy Alloys, in *Handbook of Mechanical Alloy Design*, Eds. Totten, G.E., Xie, L. and Funatani, K.M., Dekker, New York.
- [6] **Lenel, F.V.** (1980). *Powder Metallurgy Principles and Applications*. Princeton, New Jersey.
- [7] **Lindroos, V.K., Hellman, J.T., Lou, D., Nowak, R., Pagounis, E., Liu, X.W. and Penttinen, I.M.** (2004). Designing with metal matrix composites, in *Handbook of Mechanical Alloy Design*, Eds. Totten, G.E., Xie, L. and Funatani, K, M., Dekker, New York.
- [8] **Liu, Y.B., Lim, S.C., Lu, L. and Lai, M.O.** (1994). Recent development in the fabrication of metal matrix particulate composites using powder metallurgy techniques, *Journal of Materials Science*, **29**, 1999-2007.
- [9] **Kang, S.J.L.** (2005). *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Elsevier, Butterworth-Heinemann, Amsterdam.
- [10] **Fang, Z.Z.** (2010). *Sintering of Advanced Materials*. Woodhead Publishing, Cambridge.
- [11] **Lee, P.W.** (1998). *ASM Handbook: Powder Metallurgy Technologies and Applications*. Volume 7, ASM International.
- [12] **Benjamin, J.S.** (1976). Mechanical Alloying, *Scientific American*, **234 (5)**, 40-48.
- [13] **Benjamin, J.S.** (1989). New materials by mechanical alloying techniques, *DGM Informationsgesellschaft*, 3-18.
- [14] **Benjamin, J.S.** (1990). Mechanical Alloying- A Perspective, *Metal Powder Report*, **45**, 122-127.
- [15] **Suryanarayana, C., Ivanov, E. and Boldyrev, V.V.** (2001). The Science and Technology of Mechanical Alloying, *Materials Science and Engineering A*, **304-306**, 151-158.

- [16] **Suryanarayana, C.** (2001). Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials and Science*, **46**, 1-184.
- [17] **Goff, A.** (2003). *Modeling and synthesis of a piezoelectric ceramic-reinforced metal matrix composites*, (yüksek lisans tezi), Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- [18] **Suryanarayana, C.** (2004). *Mechanical Alloying and Milling*. Marcel Dekker, New York.
- [19] **Soni, P.R.** (2001). *Mechanical Alloying Fundamentals and Applications*. Cambridge International Science Publishing, Cambridge.
- [20] **Url-1** <<http://ats-scientific.com/products/8000d-dual-mixer-mill/>>, alındığı tarih: 15.04.2014.
- [21] **Url-2** <<http://www.threerollmill.com/planetaryballmills.html>>, alındığı tarih: 15.04.2014.
- [22] **El-Eskandarany** (2001). *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*. Noyes Publications, New York.
- [23] **Kleiner, S., Bertocco, F., Khalid, F.A., Beffort, O.** (2005). Decomposition of process control agent during mechanical milling and its influence on displacement reactions in the Al-TiO₂ system, *Materials Chemistry and Physics*, **89**, 362-366.
- [24] **Gheisari, K., Javadpour, S.** (2013). The effect of process control agent on the structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-45%Ni powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **343**, 133-137.
- [25] **Zhang, Y.F., Lu, L., Yap, S.M.** (1999). Prediction of the amount of PCA for mechanical milling, *Journal of Materials Processing Technology*, **89-90**, 260-265.
- [26] **Lu, L., Zhang, Y.F.** (1999). Influence of process control agent on interdiffusion between Al and Mg during mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, **290**, 279-283.
- [27] **Byun, J.S., Shim, J.H., Cho, Y.W.** (2004). Influence of stearic acid on mechanochemical reaction between Ti and BN powders, *Journal of Alloys and Compounds*, **365**, 149-156.
- [28] **Alamolhoda, S., Heshmati-Manesh, S., Ataie, A., Badiei, A.** (2012). Role of process control agents on milling behavior of Al and TiO₂ powder mixture to synthesize TiAl/Al₂O₃ nano composite, *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, **5**, 638-645.
- [29] **Shaw, L., Zawrah, M., Villegas, J., Luo, H., Miracle, D.** (2003). Effects of process-control agents on mechanical alloying of nanostructured aluminum alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **34A**, 159-170.
- [30] **Machio, C., Chikwanda, H.K., Chikosha, S.** (2010). Effect of process control agent (PCA) on the characteristics of mechanically alloyed Ti-Mg powders, *Light Metals Conference*, 315-325.

- [31] **Joshi, P.B., Marathe, G.R., Pratap, A., Kurup, V.** (2005). Effect of addition of process control agent (PCA) on the nanocrystalline behavior of elemental silver during high energy milling, *Hyperfine Interactions*, **160**, 173-180.
- [32] **Bhattacharya, P., Belton, P., Averbach, R.S., Hales, S.J.** (2004). Nanocrystalline TiAl powders synthesized by high-energy ball milling: effects of milling parameters on yield and contamination, *Journal of Alloys and Compounds*, **368**, 187-196.
- [33] **Sheibani, S., Ataie, A., Heshmati-Manesh, S.** (2008). Role of process control agent on synthesis and consolidation behavior of nano-crystalline copper produced by mechano-chemical route, *Journal of Alloys and Compounds*, **465**, 78-82.
- [34] **Guoxian, L., Zhichao, L., Erde, W.** (1996). Thermal stability and mechanical properties of mechanically alloyed Al-10Ti alloy, *Journal of Materials Science*, **31**, 901-904.
- [35] **Juarez, R., Sunol, J.J., Berlanga, R., Bonastre, J., Escoda, L.** (2007). The effects of process control agents on mechanical alloying behavior of a Fe-Zr based alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, **434-435**, 472-476.
- [36] **Lee, W., Kwun, S.I.** (1996). The effects of process control agents on mechanical alloying mechanisms in the Ti-Al system, *Journal of Alloys and Compounds*, **240**, 193-199.
- [37] **Pilar, M., Sunol, J.J., Bonastre, J., Escoda, L.** (2007). Influence of process control agents in the development of a metastable Fe-Zr based alloy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, 848-850.
- [38] **Huang, B., Ishihara, K.N., Shingu, P.H.** (1997). Metastable phases of Al-Fe system by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering*, **A231**, 72-79.
- [39] **Keskinen, J., Pogany, A., Rubin, J., Ruuskanen, P.** (1995). Carbide and hydride formation during mechanical alloying of titanium and aluminium with hexane, *Materials Science and Engineering, A* **196**, 205-211.
- [40] **Gaffet, E., Harmelin, M., Faudot, F.** (1993). Far-from-equilibrium phase transition induced by mechanical alloying in the Cu-Fe system, *Journal of Alloys and Compounds*, **194**, 23-30.
- [41] **Azabou, M., Gharsallah, H.I., Escoda, L., Sunol, J.J., Kolsi, A.W., Khitouni, M.** (2012). Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu-Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere, *Powder Technology*, **224**, 338-344.
- [42] **Canakci, A., Erdemir, F., Varol, T., Ozkaya, S.** (2013). Formation of Fe-Al intermetallic coating on low-carbon steel by a novel mechanical alloying technique, *Powder Metallurgy*, **247**, 24-29.
- [43] **Slimi, M., Azabou, M., Escoda, L., Sunol, J.J., Khitouni, M.** (2014). Structural and microstructural properties of nanocrystalline Cu-Fe-Ni

powders produced by mechanical alloying, *Powder Technology*, **266**, 262-267.

- [44] **Yuping, D., Yahong, Z., Tongmin, W., Shuchao, G., Xin, L., Xingjun, L.** (2014). Evolution study of microstructure and electromagnetic behaviors of Fe-Co-Ni alloy with mechanical alloying, *Materials Science and Engineering*, **B185**, 86-93.
- [45] **Novak, P., Kubatik, T., Vystşcil, J.** ve diğ. (2014). Powder metallurgy preparation of Al-Cu-Fe quasicrystals using mechanical alloying and spark plasma sintering, *Intermetallics*, **52**, 131-137.
- [46] **Helle, S., Pedron, M., Assouli, B., Davis, B., Guay, D., Roue, L.** (2010). Structure and high-temperature oxidation behaviour of Cu-Ni-Fe alloys prepared by high energy ball milling for application as inert anodes in aluminium electrolysis, *Corrosion Science*, **52**, 3348-3355.
- [47] **Charlot, F., Gaffet, E., Zeghmami, B.** ve diğ. (1999). Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system, *Materials Science and Engineering*, **A262**, 279-288.
- [48] **Khan, A.S., Zhang, H., Takacs, L.** (2000). Mechanical response and modeling of fully compacted nanocrystalline iron and copper, *International Journal of Plasticity*, **16**, 1459-1476.
- [49] **Sastry, K.Y., Froyen, L., Vleugels, J.** ve diğ. (2004). Mechanical milling and field assisted sintering consolidation of nanocrystalline Al-Si-Fe-X alloy powder, *Reviews on Advanced Materials Science*, **8**, 27-32.
- [50] **Zeng, Q., Xiao, Y.F., Dong, S.Z.** ve diğ. (1999). Influence of milling conditions on magnetic properties of $\text{Nd(Fe,Mo)}_{12}\text{N}_x$ compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **192**, 321-324.
- [51] **Khan, A.S., Suh, Y.S., Chen, X., Takacs, L., Zhang, H.** (2006). Nanocrystalline aluminum and iron: Mechanical behavior at quasi-static and high strain rates, and constitutive modeling, *International Journal of Plasticity*, **22**, 195-209.
- [52] **Sibilia, J.P.** (1988). *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*. New York.
- [53] **Champbell, D., White, J.R.** (1989). *Polymer Characterization Physical Techniques*. Chapman & Hall, London.
- [54] **Sauthier, G., Segura, J.J., Fraxedas, J., Verdaguer, A.** (2014). Hydrophobic coating of mica by stearic acid vapor deposition, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **443**, 331-337.
- [55] **Kris-Etherton, P.M., Griel, A.E., Psota, T.L.** ve diğ. (2005). Dietary stearic acid and risk of cardiovascular disease: intake, sources, digestion, and absorption, *Lipids*, **40**, 1193-1200.
- [56] **Haumann, B.F.** (1998). Stearic acid: a 'different' saturated fatty acid, *INFORM (American Oil Chemists' Society)*, **9(3)**, 202-208.
- [57] **Grundy, S.M.** (1994). Influence of stearic acid on cholesterol metabolism relative to other long-chain fatty acids, *The American Journal of Clinical Nutrition*, **60**, 986-990.

- [58] **Mensink, R.P.** (2005). Effects of stearic acid on plasma lipid and lipoproteins in humans, *Lipids*, **40**, 1201-1205.
- [59] **Monsma, C.C., Ney, D.M.** (1993). Interrelationship of stearic acid content and triacylglycerol composition of lard, beef tallow and cocoa butter in rats, *Lipids*, **28(6)**, 539-547.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı: Esra KASAPGİL

Doğum Yeri ve Tarihi: Ankara, 14.11.1988

E-Posta: ekasapgil@gyte.edu.tr

Lisans: İ.T.Ü., Kimya Mühendisliği (2012)

İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (2012)

Mesleki Deneyim: 2013 yılından bu yana Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak mesleki çalışmalarını sürdürmektedir.